



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



## Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

## Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

## Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.





Chem  
QD  
1  
.JR







# Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

**Chemie,**

**Physik, Mineralogie und Geologie.**

---

Bericht über die Fortschritte

der

Chemie und verwandter Theile anderer  
Wissenschaften.

~~~~~  
**Für 1869.**

---

**Glessen.**

J. Ricker'sche Buchhandlung.

**1872.**

20797

# Jahresbericht

über die Fortschritte

der

## Chemie

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Unter Mitwirkung von

A. Laubenheimer, Al. Naumann, F. Nies, F. Rose

herausgegeben von

**Adolph Strecker.**

~~~~~  
**Für 1869.**

—————  
**Glessen.**

**J. Ricker'sche Buchhandlung.**

**1870.**





den Jahresbericht über die  
und verwandter Theile  
haben bearbeitet :

1 Bericht über anorganische

Bericht über allgemeine  
Chemie.

über Mineralogie und che-

über analytische und tech-

der Redaction des Ganzen  
organische Chemie.





# verzeichniss.

## physikalische Chemie.

polarisation, Krystallform und Mo-	1
rm und Pyroelectricität . . .	6
it Pyramidenflächen . . .	6
krystallographisch verschiedenen	
. . . . .	7
. . . . .	8
ungen . . . . .	8
hemische Untersuchungen :	
. . . . .	8
. . . . .	8
en der Elemente zu den Atom-	
. . . . .	9
Gesetzes . . . . .	11
. . . . .	13
. . . . .	14
rdulverbindungen . . . . .	17
. . . . .	17
. . . . .	18
organischen Chemie . . . . .	19
on Kohlenstoff, Wasserstoff und	
. . . . .	19
. . . . .	21
ativ niederen Temperaturen . .	24

Einfluß chemisch-reiner Oberflächen . . . . .	24
Contactwirkungen . . . . .	24
Einfluß des Drucks auf chemische Vorgänge . . . . .	25
Wirkungssphäre der Molecularkräfte der Capillarität . . . . .	29
Capillaritätserscheinungen . . . . .	32
Capillaritätsconstanten . . . . .	33
Capillarwirkungen bei Gasentbindungen . . . . .	37
Ausbreitung der Flüssigkeiten auf einander . . . . .	38
Oberflächliche Spannung der Flüssigkeiten . . . . .	39
Cohäsionsfiguren von Flüssigkeiten . . . . .	41
Zusammendrückbarkeit von Flüssigkeiten . . . . .	41
Spec. Gewichte und Contraction der Verbindungen von Alkohol und Wasser . . . . .	42
Pyknometer . . . . .	43
Aräometer nach Beaumé . . . . .	44
Spec. Gewicht . . . . .	45
Atomvolum . . . . .	45
Theilung der Körper zwischen zwei Lösungsmitteln . . . . .	45
Zustand der Salze in ihren Lösungen . . . . .	49
Löslichkeit . . . . .	51
Erhitzen von Salzlösungen auf ihren Siedepunkt vermittelt Was- serdampf . . . . .	53
Uebersättigung, Ueberschmelzung und Lösung . . . . .	54
Temperaturerniedrigung durch Auflösen von Salzen . . . . .	55
Erstarren und Gefrieren . . . . .	58
Regelation . . . . .	59
Spec. Gewichte wässeriger Lösungen . . . . .	61
Endosmose . . . . .	61
Sieden von Flüssigkeiten . . . . .	61
Siedeverzüge . . . . .	62
Entwicklung von Gas- und Dampfblasen . . . . .	64
Verhütung des Stossens siedender Flüssigkeiten . . . . .	65
Verdampfen unter niederem Druck . . . . .	67
Erhitzen über den Siedepunkt . . . . .	68
Bestimmung von Schmelz- und Siedepunkten . . . . .	68
Mariotte'sches Gesetz . . . . .	68
Moleculargeschwindigkeit bei unvollkommenen Gasen . . . . .	74
Interdiffusion des Schwefelwasserstoffs . . . . .	76
Dampfdichte des Phosphorpentachlorids . . . . .	77
Thermisch-chemische Untersuchungen :	
Ausdehnung der Gase . . . . .	78
Ausdehnung von Flüssigkeiten durch Erwärmen . . . . .	78
Dichtigkeitsmaximum von Salzlösungen . . . . .	81
Ausdehnung des Quecksilbers; Thermometer . . . . .	82

Wärmeausdehnung fester Körper . . . . .	83
Specifische Wärme . . . . .	86
Specifische Wärme der Luft bei constantem Volum . . . . .	88
Specifische Wärme gesättigter Dämpfe . . . . .	92
Wärmecapacität des Wassers . . . . .	92
Specifische Wärme von Salzlösungen . . . . .	98
Specifische Wärme und andere physikalische Eigenschaften der Mischungen von Alkohol und Wasser . . . . .	95
Bestimmung der Wärmecapacität . . . . .	98
Wärmeenergie von Molecularwirbeln . . . . .	99
Umwandlungs- und Verbrennungswärme . . . . .	99
Wärmewirkung bei Verbindung . . . . .	101
Thermochemische Untersuchungen . . . . .	106
Calorimeter . . . . .	108
Neutralisation der Säuren . . . . .	110
Genauigkeit des Quecksilbercalorimeters . . . . .	117
Wärmewirkungen bei Verdünnung von Lösungen und Einfluß des Wassers auf Doppelzersetzen . . . . .	119
Wärmeentwicklung bei der Verbindung von Schwefelsäure mit Wasser . . . . .	122
Wärmewirkung bei doppelten Umsetzungen . . . . .	125
Verbrennungswärme . . . . .	129
Explosive Körper . . . . .	129
Thermochemische Untersuchungen . . . . .	131
Thermochemie . . . . .	132
Mechanische Wärmetheorie und chemische Lösung . . . . .	132
Dampfspannung und Verdampfungswärme des Salmiaks . . . . .	132
Dissociation der flüssigen Schwefelsäure . . . . .	134
Diathermanie . . . . .	136
Emission und Absorption der Wärme . . . . .	138
r Wärme . . . . .	140
der Wärmestrahlung durch Rauheit der Oberfläche . . . . .	141
von Flüssigkeiten gegen Wärmeleitung . . . . .	142
chemische Untersuchungen :	
alent der Electricität . . . . .	143
Abkühlungs- und Erwärmungsverhältnisse . . . . .	145
hältnisse der electrischen Kette . . . . .	145
Wärme auf die electromotorische Kraft . . . . .	145
ische Kräfte zwischen Flüssigkeiten und Metallen . . . . .	147
zustand und electromotorische Kraft . . . . .	148
Wirkung bei Lösung von Salzen . . . . .	148
Grundgesetz der electrischen Wirkung . . . . .	149
. . . . .	150
. . . . .	153



Electrische Polarisation . . . . .	153
Batterien u. s. w. . . . .	154
Wärmeentwicklung bei unterbrochenen Strömen . . . . .	155
Electrocapillarwirkungen . . . . .	155
Galvanische Widerstandsbestimmung . . . . .	156
Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes für Electrolyte . . . . .	156
Electrische Leitung . . . . .	157
<b>Magnetisch-chemische Untersuchungen :</b>	
Electromagnetische Rotation von Flüssigkeiten . . . . .	159
Magnetismus des Eisens . . . . .	159
Einfluß mechanischer Veränderungen auf magnetische Drehungs- fähigkeit . . . . .	159
Einfluß tönender Schwingungen auf den Magnetismus des Eisens	160
<b>Optisch-chemische Untersuchungen :</b>	
Constitution und Leuchten der Flammen . . . . .	161
Stärke des Lichts . . . . .	162
Chemische Wirkung des Lichts . . . . .	163
Wolkenbildung im Lichtstrahl . . . . .	164
Chemische Wirkungen des Lichts und Polarisation desselben durch Substanzen in Wolkenform . . . . .	165
Polarisator . . . . .	166
Beleuchtung transparenter Körper . . . . .	166
Blaues Licht des Wassers . . . . .	167
Phosphorescenz . . . . .	167
Fluorescenzerscheinungen . . . . .	168
Electrisches Phosphoroscop . . . . .	172
Refractionsäquivalente der Elemente . . . . .	172
Brechung und Dispersion . . . . .	174
Lichtabsorption der Luft . . . . .	174
Spectralanalyse . . . . .	174
Kohlenstoffspectren . . . . .	175
Gasspectren . . . . .	175
Nordlichtspectrum . . . . .	180
Spectrum des Schwefels . . . . .	181
Spectrum des Acetylens . . . . .	182
Absorptionslinien des Chlors . . . . .	182
Absorptionsspectrum des Dampfs der salpetrigen und Untersal- petersäure . . . . .	183
Absorptionsspectrum des Mangansuperchlorids . . . . .	184

## Unorganische Chemie.

Vorlesungsversuche . . . . .	185
Sauerstoff . . . . .	194
Wasserstoffhyperoxyd in der Luft . . . . .	194
Reagens auf Ozon . . . . .	194
Schwefel . . . . .	195
Löslichkeit in Steinkohlentheerölen . . . . .	195
Synthese von Schwefelwasserstoff . . . . .	195
Einwirkung des electrischen Funkens auf Gemenge von Schwefeldampf mit einigen Gasen . . . . .	196
Schwefelsalze . . . . .	196
Hydroschweflige Säure . . . . .	204
Constitution der unterschwefligen Säure . . . . .	206
Verhalten der Schwefelsäure zu den Oxyden des Stickstoffs . . . . .	206
Schwefelsäureoxychlorid . . . . .	207
Sulfooxychlorid : $S_2O_5Cl_2$ . . . . .	209
Selen . . . . .	209
Allotropische Modificationen . . . . .	209
Schwefelselen . . . . .	210
Selenkohlenstoff . . . . .	211
Selenxanthogensäure . . . . .	213
Selenäthyl . . . . .	214
Selenwasserstoff und Metalllösungen . . . . .	216
Darstellung von seleniger und Selenensäure . . . . .	216
Chlor . . . . .	217
er Chloride, Bromide und Jodide zu Kaliumperman-	
ure . . . . .	217
Jod in Wasser und wässerigem Jodkalium . . . . .	220
off . . . . .	221
stoffsäure . . . . .	225
Darstellung . . . . .	227
amalgam und Legirung mit Wismuth . . . . .	228
salpetriger Säure . . . . .	229
anhydrid . . . . .	229
der Nitrats in Salpetersäure und Trennung von Kalitronsalpeter . . . . .	229
Suren . . . . .	230

Hydroxylamin . . . . .	234
Phosphor . . . . .	234
Verhalten zu Ammoniak . . . . .	234
Verhalten des Phosphorwasserstoffs zu Chloriden . . . . .	235
Krystallisirte Phosphorsäure . . . . .	236
Phosphamide . . . . .	236
Pyrophosphaminsäuren . . . . .	238
Phosphorsulfochlorid . . . . .	239
Bor . . . . .	239
Stickstoffbor . . . . .	239
Kohlenstoff . . . . .	240
Immediatanalyse der Kohlenstoffarten . . . . .	240
Darstellung von Kohlenoxyd . . . . .	242
Schwefelkohlenstoff . . . . .	242
Kohlenoxysulfid . . . . .	243
Flüssiges Phosgen und Bildungsweise von Phosgengas . . . . .	245
Dinitrochlorkohlenstoff . . . . .	246
Silicium . . . . .	246
Künstlicher Tridymit . . . . .	246
Verhalten des Siliciumwasserstoffs zu Chloriden . . . . .	248
Siliciumhexajodid und Derivate . . . . .	249
Siliciumjodbromid; Siliciumhexachlorid . . . . .	250
Metalle, Allgemeines . . . . .	251
Krystallisirte Metalloxyde . . . . .	251
Reduction von Metalloxyden durch Wasserstoff (Temperaturen) . . . . .	252
Kalium . . . . .	252
Zersetzung von Chlorkalium und Chlornatrium durch Eisen bei Gegenwart von feuchter Luft . . . . .	252
Selenkalium . . . . .	252
Natrium . . . . .	252
Einwirkung von Chlor auf Natrium . . . . .	252
Einwirkung von Natrium auf Salpetersäure . . . . .	253
Saures pyrophosphorsaures Natron . . . . .	253
Lithium . . . . .	253
Kohlens. Lithion aus Lepidolith . . . . .	253
Baryum . . . . .	254
Darstellung von chlors. Baryt . . . . .	254
Strontium . . . . .	254
Darstellung . . . . .	254
Calcium . . . . .	255
Schwefels. Kalk-Kali . . . . .	255
Künstlicher Anhydrit . . . . .	255
Beryllium . . . . .	256
Atomgewicht . . . . .	256
Ceritmetalle . . . . .	256

Trennung und Eigenschaften einiger Salze . . . . .	256
. . . . .	261
. . . . .	261
gan, grünes . . . . .	261
ryt . . . . .	262
. . . . .	262
n des galvanisch niedergeschlagenen Eisens . . . . .	262
s Eisen . . . . .	263
lung . . . . .	264
gelöster Eisenoxydsalze durch die Wärme . . . . .	264
s Eisenoxyds zu Schwefelwasserstoff . . . . .	266
senoxyduloxys . . . . .	267
von Sauerstoff auf Einfach-Schwefeleisen . . . . .	267
des Eisenchlorids . . . . .	268
-Eisenfluorid . . . . .	268
. . . . .	268
Chrom . . . . .	268
ie . . . . .	268
Nickel . . . . .	271
. . . . .	271
von Wasserstoff durch Nickel . . . . .	272
. . . . .	272
agierung . . . . .	272
s Zinkamalgams gegen Säuren . . . . .	273
t . . . . .	273
ksulfate . . . . .	273
ms. Zinkoxyde, basisch-chroma. Zinkoxyd-Kali . . . . .	274
yd, borsa. Zinkoxyd-Ammoniak . . . . .	275
inkoxyd-Ammoniak . . . . .	276
koxyd-Ammoniak . . . . .	276
. . . . .	277
. . . . .	277
. . . . .	279
admium-Ammoniak . . . . .	279
. . . . .	279
von Gasen durch galvanisch niedergeschlagenes . . . . .	279
von Kupferverbindungen . . . . .	280
es Kupferoxychlorid . . . . .	281
kupferoxydammoniak . . . . .	281
on Borax zu Kupfervitriol und borsa. Kupferoxyd- ak . . . . .	281
. . . . .	282
von Chlorkalium und Chlorblei . . . . .	282

Zinn . . . . .	282
Cäsiumzinnochlorid . . . . .	282
Titan . . . . .	283
Darstellung von Titansäure . . . . .	283
Wismuth . . . . .	284
Analyse eines peruanischen Wismuths . . . . .	284
Antimon . . . . .	284
Isodimorphie der arsenigen und antimonigen Säure . . . . .	284
Darstellung von Antimonoxyd . . . . .	285
Die Sulfide des Antimons . . . . .	285
Verhalten des Antimonwasserstoffs zu Chloriden . . . . .	286
Uran . . . . .	286
Wiederherstellung des salpeters. Uranoxyds aus phosphorsaurem . . . . .	286
Salpeterphosphors. Uranoxyd . . . . .	287
Basisch-phosphors. Uranoxyd . . . . .	288
Molybdän . . . . .	288
Metallisches Molybdän . . . . .	288
Tantal und Niob . . . . .	288
Verbindungen des Tantals und Niobs . . . . .	288
Vanadium . . . . .	289
Vanadinverbindungen . . . . .	289
Quecksilber . . . . .	290
Jodbromquecksilber . . . . .	290
Silber . . . . .	291
Silberamalgam, Wismuthsilber . . . . .	291
Gold . . . . .	291
Goldchlorid . . . . .	291
Producte der Einwirkung der schwefligen Säure auf Goldchlorid . . . . .	292
Platinmetalle . . . . .	292
Neue den Platinbasen angehörige Gruppe von Doppelchloriden . . . . .	292
Einwirkung der schwefligen Säure auf Platinchlorid . . . . .	293
Krystallisirte Platinverbindungen . . . . .	296
Palladiumwasserstoff . . . . .	297
Galvanisches Verhalten des Palladiums . . . . .	299

## Organische Chemie.

### Allgemeines.

Reduction der Kohlenwasserstoffe . . . . .	300
Reduction der Säuren . . . . .	301
Oxydation der Kohlenwasserstoffe . . . . .	301
Kohlenoxychlorid und Kohlenwasserstoffe . . . . .	302
Zersetzung des Silberacetats durch Jod . . . . .	303

Brom und organische Silbersalze . . . . .	303
Chlor und Brom auf fette Säuren . . . . .	304
Wasserentziehung organischer Stoffe . . . . .	305
Nitrosokörper . . . . .	305
Säurechloride . . . . .	307
Bromsalpetrige Säure und Amidokörper . . . . .	307
Gährung der Alkohole . . . . .	307

**Cyanverbindungen.**

Hydrate der Blausäure . . . . .	309
Bromwasserstoffverbindung der Blausäure . . . . .	310
Polymere Cyanwasserstoffsäure . . . . .	310
Azulmin (Azulmsäure) . . . . .	310
Polymeres Cyanbromid . . . . .	312
Cyansilberammoniak . . . . .	312
Doppelcyanverbindungen . . . . .	313
Rhodansilber mit Ammoniak . . . . .	316
Ferrocyanide . . . . .	317
Cyaneisenverbindungen . . . . .	320
Ferridcyansilber und Ammoniak . . . . .	321
Ferrocycansilber und Ammoniak . . . . .	322
Ferridcyanblei . . . . .	323
Nitroprusside . . . . .	324

**Kohlenwasserstoffe, Alkohole und deren Substitutionsproducte.**

Allgemeines . . . . .	328
Constitution der Kohlenwasserstoffe . . . . .	328
Reduction der Kohlenwasserstoffe . . . . .	329
Sulfosäuren der Kohlenwasserstoffe . . . . .	336
Schwefelsäure und zweifach-gechlorte Kohlenwasserstoffe . . . . .	337
Chromsäurechlorid und aromatische Kohlenwasserstoffe . . . . .	337
Chlorkohlenstoff . . . . .	339
Trichlormethylsulfverbindungen . . . . .	339
Methylenchlorid . . . . .	342
Alkohol und Chlor . . . . .	343
Alkohole und Phosphorsulfochlorid . . . . .	343
Alkohol und Chlorschwefel . . . . .	344
Natriumalkoholat und Haloide . . . . .	344
Chlorquecksilber und Aethylenjodid . . . . .	345
Kalium und Aethylenbromid . . . . .	346
Haloäther und Schwefelsäure . . . . .	347
Verbindung des Aethylens mit Salpetersäure . . . . .	348
Chloräthylchlorid . . . . .	349
Aethylenisenchlorür . . . . .	349

Salpeters. Aetherarten	350
Siliciumäther	351
Zinkäthyl	351
Aethylbisulfid	352
Aethylunterschweflige Säure	352
Sulfinverbindungen	353
Rhodanäthylsulfinverbindungen	354
Derivate des Propans	356
Propylalkohol	358
Geschwefelte Isopropylverbindungen	360
Butylalkohol	361
Butylen	364
Amylalkohol und Bromid	367
Octylverbindungen	367
Octylalkohol	370
Octylsäure	372
Octylwasserstoff	373
Oxydation des Octylalkohols	373
Acetochlorhydrin des Octylglycols	374
Glycerin	374
Chlorhydrine	375
Glycerindisulfosäure	376
Oxydation des Glycerins	376
Propylphycit	379
Allylalkohol	382
Diallyl	383
Acetylen	384

#### Aromatische Kohlenwasserstoffe und Verbindungen.

Constitution des Benzols	386
Einwirkung von Bromwasserstoff auf Nitrobenzol	387
Dibrombenzol	387
Phenylquecksilberverbindungen	388
Brombenzolsulfosäure	393
Benzoldisulfosäure	395
Sulfobenzid	396
Toluol	397
Verwandlung von Toluolbisulfidoxyd	404
Bromtoluol und Sulfosäure	407
Isomere Toluolsulfosäuren	410
Aethylbenzol und Brom	411
Chloräthylbenzol	413
Isomere Nitroäthylbenzole und Xylidine	414
Xylol des Steinkohlentheers	415
Orthoxylol	416



Propylbenzol, Propyltoluol . . . . .	417
Derivate des Mesitylens . . . . .	418
Cymol aus Campher . . . . .	422
Cymol und Cumol aus Steinkohlentheer . . . . .	422
Acetonylbenzol . . . . .	423
Jodbenzyl . . . . .	424
Derivate des Dibenzyls . . . . .	425
Diphenyl . . . . .	426
Phenol aus Oxybenzoesäure . . . . .	427
Molecularverbindungen des Phenols . . . . .	427
Kohlensäure-Phenol . . . . .	428
Phenol aus Acetylen . . . . .	429
Dijodphenol . . . . .	429
Chlornitrophenole . . . . .	431
Aethylphenol . . . . .	436
Aethyldiphenol . . . . .	437
Phenolsulfosäure . . . . .	439
Chlorphenolsulfosäure . . . . .	441
Phenolphosphorschwefelsäure . . . . .	442
Phenetolsulfosäure . . . . .	443
Chloranil, Bromanil . . . . .	443
Pyrogallussäure . . . . .	445
Isomere Kresole . . . . .	447
Kresol und Chlor (Phosphorchlorid) . . . . .	452
Binitrokresol . . . . .	454
Kresol und Aether desselben . . . . .	456
Kresol aus Campher . . . . .	458
Trichlortolnchinon . . . . .	459
Buchenholztheerkresol . . . . .	460
Phloron . . . . .	461
Vanillin . . . . .	465
Vanillin . . . . .	465
Vanillin . . . . .	466
Vanillin . . . . .	468
Vanillin . . . . .	474
Vanillin . . . . .	475
Naphtalinderivate . . . . .	479
Naphtalinderivate . . . . .	480
Acetylnaphtalin . . . . .	481
Acetylnaphtalin . . . . .	482
Derivate des Naphtalins . . . . .	483
Derivate des Naphtalins . . . . .	485
Derivate des Naphtalins . . . . .	489
Acetylnaphtalin . . . . .	490
Acetylnaphtalin . . . . .	491

Toluyलगruppe . . . . .	495
Thionessal . . . . .	498
Lepiden aus Thionessal . . . . .	499
Einwirkung der Stickstoffoxyde auf Terpene . . . . .	500
Reten . . . . .	501
<b>Aldehyde.</b>	
Methylaldehyd . . . . .	501
Aldehyd . . . . .	502
Dichloraldehyd . . . . .	503
Chloral und Hydrat . . . . .	504
Bromalhydrat . . . . .	505
Propionaldehyd . . . . .	506
Valeral . . . . .	506
Acrolein . . . . .	506
Crotonaldehyd . . . . .	507
Salicylaldehyd . . . . .	508
Anisaldehyd . . . . .	509
<b>Acetone.</b>	
Allgemeines . . . . .	512
Aceton und Schwefelphosphor . . . . .	514
<b>Säuren.</b>	
Verwandlung der Fettsäuren in Alkohole . . . . .	514
Chlorkohlensäureäther . . . . .	514
Fette Säuren im Holzessig . . . . .	515
Ameisens. Bleisalze . . . . .	515
Monobromessigsäure . . . . .	516
Thiacetaäure . . . . .	517
Natriumäthylat und Essigäther . . . . .	518
Chloressigäther und Natracetäther . . . . .	521
Aetherarten . . . . .	523
Isopropylverbindungen . . . . .	526
Propionylbromid und Jodid . . . . .	528
Valeriansäure . . . . .	528
Reduction der Angelicasäure zu Baldriansäure . . . . .	529
Natrium und Valeriansäureäther . . . . .	529
Einwirkung schmelzenden Kali's auf Stearolsäure . . . . .	530
Glycolsäure . . . . .	531
Chlorid der Aethylglycolsäure . . . . .	531
$\beta$ -Oxypropionsäure . . . . .	531
Milchsäureanhydrid . . . . .	534
Milchsäure aus Hydracrylsäure . . . . .	534
$\beta$ -Oxybuttersäure . . . . .	535
Oxalsäure . . . . .	537

.	.	.	.	.	.	.	538
.	.	.	.	.	.	.	539
.	.	.	.	.	.	.	540
.	.	.	.	.	.	.	542
.	.	.	.	.	.	.	544
.	.	.	.	.	.	.	544
.	.	.	.	.	.	.	548
.	.	.	.	.	.	.	548
ren	.	.	.	.	.	.	551
.	.	.	.	.	.	.	553
.	.	.	.	.	.	.	560
.	.	.	.	.	.	.	560
.	.	.	.	.	.	.	561
.	.	.	.	.	.	.	562
.	.	.	.	.	.	.	564
.	.	.	.	.	.	.	568
.	.	.	.	.	.	.	568
.	.	.	.	.	.	.	569
.	.	.	.	.	.	.	572
.	.	.	.	.	.	.	573
.	.	.	.	.	.	.	574
.	.	.	.	.	.	.	575
u	.	.	.	.	.	.	578
.	.	.	.	.	.	.	579
.	.	.	.	.	.	.	581
.	.	.	.	.	.	.	581
.	.	.	.	.	.	.	583
.	.	.	.	.	.	.	584
.	.	.	.	.	.	.	591
.	.	.	.	.	.	.	592
.	.	.	.	.	.	.	592
.	.	.	.	.	.	.	598
.	.	.	.	.	.	.	599
.	.	.	.	.	.	.	600

stoff	.	.	.	.	.	.	600
.	.	.	.	.	.	.	601
.	.	.	.	.	.	.	603
.	.	.	.	.	.	.	603
.	.	.	.	.	.	.	604
.	.	.	.	.	.	.	605
.	.	.	.	.	.	.	607
.	.	.	.	.	.	.	607
.	.	.	.	.	.	.	609

Oxalohydroxamsäure . . . . .	610
Nitrile . . . . .	610
Anisylnitril . . . . .	612
Benzonitril . . . . .	613
Nitrile und Bromwasserstoff . . . . .	615
Salicylsäurenitril . . . . .	616
Phenylencyanid, Toluyencyanid . . . . .	617
Carbylamine . . . . .	617
Harnsäure . . . . .	619
Pyrrol . . . . .	623
Indol . . . . .	625
Oxysulfocarbamins. Ammonium . . . . .	627
Sulfoeyanide der Alkoholradicale . . . . .	628
Senföle . . . . .	629

## Organische Basen.

Thiosinnamin . . . . .	634
Sulfocarbanilid . . . . .	638
Triphenylguanidin . . . . .	640
Guanidin . . . . .	642
Harnstoff . . . . .	643
Diphenylharnstoff . . . . .	644
Sulfoharnstoff . . . . .	644
Geschwefelte Harnstoffe . . . . .	647
Glycocollamid . . . . .	649
Triglycolamidsäure . . . . .	650
Homologes der Asparaginsäure . . . . .	650
Kreatin . . . . .	651
Amidobenzoësäure . . . . .	651
Amidosäuren und Harnstoff . . . . .	653
Oxybenzuraminsäure . . . . .	655
Anisuraminsäure . . . . .	657
Basen aus Orthoameisensäure . . . . .	657
Neurin, Oxyneurin . . . . .	658
Betaïn . . . . .	659
Homologes des Cholins . . . . .	660
Oxamylammoniumbase . . . . .	661
Anilin resp. Toluidin und salzs. Aethylenoxyd . . . . .	662
Acetonin . . . . .	664
Trimethylglycerammonium . . . . .	665
Propylamin . . . . .	666
Anilin und Substitutionsproducte . . . . .	666
Diphenylamin . . . . .	668
Benzonitrilamin . . . . .	668
Benzylamine . . . . .	669

Diazophenol . . . . .	672
Asoxybenzol . . . . .	673
Toluidine . . . . .	675
Toluidinsulfosäuren . . . . .	686
Toluylendiamin . . . . .	687
Xylidin . . . . .	688
Xylylamine . . . . .	690
Cumylamin . . . . .	692
Cumonitrilamin . . . . .	692
Cyannaphtylamin . . . . .	693
Anilinfarbstoffe . . . . .	693
Pseudorosanilin . . . . .	693
Anilingrün . . . . .	694
Chrysanilin . . . . .	699
Naphtalinroth . . . . .	700
Kresylpurpursäure . . . . .	701
Amarin . . . . .	703
Pyridin . . . . .	703
Picolin . . . . .	706
Chinolin . . . . .	707
Tyrosin . . . . .	711
Superjodide der Alkaloide . . . . .	714
Chinin . . . . .	718
Cinchonin . . . . .	719
Rhoeadin und Rhoegenin . . . . .	721
Morphin . . . . .	723
Codein . . . . .	725
Narcotin . . . . .	726
Cytisin . . . . .	730
Sanguinarin . . . . .	734
Buxin . . . . .	738
Emetin . . . . .	740

**Kohlenhydrate und Aehnliches.**

Kohlenhydrate und Phosphorchlorid . . . . .	742
Invertzucker . . . . .	743
Stärkmehl . . . . .	745
Inulin . . . . .	747
Acetylderivate der Kohlenhydrate . . . . .	750
Pyroxylin . . . . .	753
Gummiäure . . . . .	753
Glucoside : Synthese . . . . .	755
Arbutin . . . . .	755
Amygdalin . . . . .	757
Phloridzin . . . . .	759

[illegible]

# XXIII

.	.	.	.	802
.	.	.	.	802
.	.	.	.	804
.	.	.	.	805
.	.	.	.	806
.	.	.	.	807

.	.	.	.	808
.	.	.	.	810
.	.	.	.	810
.	.	.	.	811
.	.	.	.	811
.	.	.	.	814
.	.	.	.	815
.	.	.	.	815
.	.	.	.	815
.	.	.	.	816
.	.	.	.	816
.	.	.	.	818

id Porcellangefäße	820
.	825
.	826
.	826
.	833
me	834
Kali	836
.	837
.	838

## anischer Sub-

.	.	.	.	839
.	.	.	.	840
.	.	.	.	841
.	.	.	.	842
.	.	.	.	843
.	.	.	.	844
.	.	.	.	851

Schwefelwasserstoffbestimmung . . . . .	851
Nachweis von Schwefelkohlenstoff . . . . .	852
Bestimmung des Selens . . . . .	853
Chlorometrie . . . . .	853
Verhalten der Unterchlorsäure gegen Brucin . . . . .	854
Reaction auf Chlorsäure . . . . .	855
Auffindung von Ueberchlorsäure . . . . .	856
Nachweis und Bestimmung von Brom . . . . .	855
Reagens auf Jod . . . . .	856
Nachweis und Bestimmung von Jod und Brom . . . . .	856
Nachweis von Phosphor . . . . .	858
Bestimmung der Phosphorsäure . . . . .	860
Nachweisung von Arsen . . . . .	869
Trennung der beiden Säuren des Arsens . . . . .	872
Kohlensäurebestimmung . . . . .	875
Kohlenstoff im Roheisen . . . . .	877
Feuchtigkeitsaufnahme amorpher Kieselsäure . . . . .	878
Silicatanalyse . . . . .	879
Auffindung von Metallspuren . . . . .	880
Nachweis von Natron . . . . .	880
Analyse der Rohsoda . . . . .	881
Titriren gefärbter alkalischer Flüssigkeiten . . . . .	882
Löthrohrreactionen auf Kalium und Natrium . . . . .	882
Alkalimetrie . . . . .	883
Nachweis von Lithion . . . . .	885
Bestimmung von Kalk . . . . .	885
Bestimmung von Baryt, Strontian und Kalk . . . . .	885
Trennung von Kalk und Magnesia . . . . .	886
Bestimmung von Mangan . . . . .	886
Prüfung des Braunsteins . . . . .	888
Trennung von Mangan und Magnesia . . . . .	891
Bestimmung des Eisens im Gufseisen . . . . .	892
Bestimmung des Nickeleisens in Meteoriten . . . . .	892
Titrirung von Eisenoxyd . . . . .	892
Verbindungen von Chromoxyd und Magnesia . . . . .	893
Fällbarkeit des Kobalts durch Schwefelwasserstoff . . . . .	895
Trennung von Kobalt und Nickel . . . . .	895
Trennung von Nickel und Eisen . . . . .	896
Entfernung des Mangans aus Zinklösungen . . . . .	896
Nachweis der Arsenik-Kupferfarben . . . . .	897
Nachweis von Eisen und Kupfer . . . . .	897
Nachweis und Bestimmung von Kupfer . . . . .	897
Bestimmung von Spuren anderer Metalle neben Blei . . . . .	906
Reaction auf Thallium . . . . .	912
Wirkung von Zinnchlörür und schwefliger Säure . . . . .	912



arsenochlorid und Schwefelwasserstoff . . .	912
essigsäure . . . . .	912
Antimon und Zinn . . . . .	915
Antimon, Trennung von Phosphorsäure . . .	916
Antimonessigsäure, Trennung von Phosphorsäure . .	917
Antimonflecken . . . . .	918
Antimon und Platinsalzen . . . . .	918

#### Bestimmung organischer Substanzen.

Antimon . . . . .	919
Antimoner Substanzen . . . . .	921
Antimonre . . . . .	922
Antimon, Trennung von Schwefelcyanverbindungen . .	927
Antimonalkohol . . . . .	928
Antimonform . . . . .	929
Antimon in Chloroform . . . . .	980
Antimon . . . . .	981
Antimon . . . . .	981
Antimon, Wirkung auf Wasser . . . . .	982
Antimon . . . . .	983
Antimon, Trennung von ihren Homologen . . . . .	988
Antimonessigsäure in Wein? . . . . .	988
Antimonessigsäure . . . . .	985
Antimonre . . . . .	985
Antimonessigsäure . . . . .	986
Antimonessigsäure . . . . .	987
Traubenmost . . . . .	988
Antimonessigsäure . . . . .	988
Antimonessigsäure . . . . .	940
Antimonessigsäure . . . . .	942
Antimonessigsäure . . . . .	942
Antimonessigsäure und Papaverins . . . . .	943
Antimonessigsäure . . . . .	943
Antimonessigsäure . . . . .	944
Antimonessigsäure, Unterscheidung von Strychnin . .	944
Antimonessigsäure und Daturin . . . . .	945
Antimonessigsäure . . . . .	946
Antimonessigsäure- und Colonialsucker . . . . .	948
Antimonessigsäure und Dextrin . . . . .	949
Antimonessigsäuregehalt der Stärke . . . . .	949
Antimonessigsäuremehl in Stärkemehl . . . . .	950
Antimonessigsäure, Nachweisungen des Reismehls . . .	950
Antimonessigsäure in Chocolate . . . . .	951
Antimonessigsäuremehl auf Mutterkorn . . . . .	951
Antimonessigsäuremehl und Gummi . . . . .	951

Unterscheidung von arabischem und Senaargummi	. . . . .	952
Erkennung fremder Bitterstoffe im Bier	. . . . .	953
Entdeckung künstlicher Weinfärbung	. . . . .	954
Erkennung von Farben auf Geweben	. . . . .	955
Bestimmung von Indigo	. . . . .	959
Erkennung von Berlinerblau	. . . . .	960
Erkennung von Anilinfarben in Syrupen	. . . . .	960
Nachweis von Corallin	. . . . .	961
Nachweis von Convolvulin und Jalapin	. . . . .	961
Unterscheidung von Harzen	. . . . .	965
Nachweis von Copaivaöl in Pfefferminzöl	. . . . .	967
Analyse der Seife	. . . . .	967
Nachweis von Paraffin in Wachs	. . . . .	971
Analyse der Milch	. . . . .	972
Analyse des Harns	. . . . .	974
Reactionen veränderter Albuminate	. . . . .	981
Reagens für thierische Gewebe	. . . . .	983
Verhalten der Blutpigmente	. . . . .	983
Reaction auf Tyrosin	. . . . .	984
Auffindung von Gallenfarbstoffen	. . . . .	986
Apparate	. . . . .	987

## Technische Chemie.

### Metalle, Legirungen.

Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit	. . . . .	993
Gold, Silber	. . . . .	994
Antimon	. . . . .	995
Blei	. . . . .	996
Kupfer	. . . . .	999
Zink	. . . . .	1000
Eisen	. . . . .	1003
Roheisen, Stabeisen, Stahl	. . . . .	1004
Aluminium	. . . . .	1016
Cadmiumlegirung	. . . . .	1016
Bronzen	. . . . .	1017
Metallüberzüge	. . . . .	1020

### Metalloide, Säuren, Alkalien, Salze.

Sauerstoff	. . . . .	1022
Wasserstoff	. . . . .	1023
Wasser	. . . . .	1024
Ammoniak	. . . . .	1027

[illegible]

Künstliche Steine . . . . .	1073
Schutz der Steine gegen Cryptogamen . . . . .	1073
Kitt . . . . .	1073
Thon . . . . .	1074
Glasur . . . . .	1077
Künstliche Edelsteine . . . . .	1077
Smalte . . . . .	1078
Glas . . . . .	1078
Email . . . . .	1081
Spiegel . . . . .	1083

#### Agriculturchemie.

Bodenkunde . . . . .	1084
Dünger und Düngerwirkung . . . . .	1084
Pflanzennährstoffe . . . . .	1089
Pflanzenentwicklung . . . . .	1093

#### Nahrungsmittel.

Viehfutter . . . . .	1099
Bouillontafeln . . . . .	1099
Fleischextract . . . . .	1100
Hämatin . . . . .	1100
Blutalbumin . . . . .	1101
Eidotter . . . . .	1101
Milch . . . . .	1101
Glycerin . . . . .	1102
Getreideschälung . . . . .	1103
Malzextract . . . . .	1103
Stärke . . . . .	1104
Sago . . . . .	1105
Zucker . . . . .	1105
Melassensalze, Knochenkohle . . . . .	1110
Traubenzucker . . . . .	1111
Wein . . . . .	1111
Weingeist . . . . .	1118
Essig . . . . .	1117
Eis, Wasser . . . . .	1118
Essbare Erde . . . . .	1119

#### Brennstoffe.

Heizgas . . . . .	1120
Braun-, Stein- und Holzkohlen . . . . .	1120
Petroleum . . . . .	1126
Heizung . . . . .	1131

beleuchtung	.	.	.	.	.	1132
.	.	.	.	.	.	1133
.	.	.	.	.	.	1137
.	.	.	.	.	.	1140
r.						
.	.	.	.	.	.	1143
.	.	.	.	.	.	1144
.	.	.	.	.	.	1144
.	.	.	.	.	.	1145
.	.	.	.	.	.	1146
Thierfaser	.	.	.	.	.	1147
Federn	.	.	.	.	.	1148
.	.	.	.	.	.	1148
.	.	.	.	.	.	1149
.	.	.	.	.	.	1152
.	.	.	.	.	.	1153
.	.	.	.	.	.	1153
.	.	.	.	.	.	1156
.	.	.	.	.	.	1157
.	.	.	.	.	.	1158
.	.	.	.	.	.	1159
.	.	.	.	.	.	1161
.	.	.	.	.	.	1162
.	.	.	.	.	.	1164
.	.	.	.	.	.	1164
.	.	.	.	.	.	1165
.	.	.	.	.	.	1165
.	.	.	.	.	.	1167
.	.	.	.	.	.	1167
.	.	.	.	.	.	1168
.	.	.	.	.	.	1168
.	.	.	.	.	.	1169
.	.	.	.	.	.	1169
.	.	.	.	.	.	1170
.	.	.	.	.	.	1171
.	.	.	.	.	.	1171
.	.	.	.	.	.	1172
.	.	.	.	.	.	1172
.	.	.	.	.	.	1173
.	.	.	.	.	.	1173

Eisenlack . . . . .	1174
Lackirung auf Zink . . . . .	1174
Oelpergament . . . . .	1174
Pauspapier . . . . .	1175
Photographie . . . . .	1175

## Mineralogie.

### Allgemeines.

Systematik . . . . .	1181
Mikroskopie . . . . .	1181
Mineralogische Topographie . . . . .	1181
Einschlüsse . . . . .	1182

### Metalloide.

Schwefel . . . . .	1185
Diamant . . . . .	1186
Graphit . . . . .	1186

### Metalle.

Gold . . . . .	1186
Silber, Amalgam . . . . .	1188
Kupfer . . . . .	1188
Blei . . . . .	1189

### Telluride.

Allgemeines . . . . .	1189
Tellurwismuth . . . . .	1190

### Arsenide.

Speiskobalt; antimonhaltiger Kupfernickel . . . . .	1190
---	------

### Antimonide.

Antimonsilber . . . . .	1191
-------------------------	------

### Sulfuride.

Ullmannit; Geierit . . . . .	1192
Wolfachit; Eisenkies . . . . .	1193
Kupferkies; Kupferindig; Zinkblende; Zinnober; Magnetkies	1194
Laurit; Kupferwismuthglanz; Plagionit . . . . .	1195
Skleroklas; Boulangerit; Rothgültig; Fahlerz . . . . .	1196
Polyargyrit; Enargit; Epigenit . . . . .	1197
Epiboulangerit . . . . .	1198

### Oxyde.

Antimonblüthe; Borsäure . . . . .	1198
Zinnstein; Quarz . . . . .	1199
Tridymit . . . . .	1200

pinell	.	.	.	.	.	.	1201
.	.	.	.	.	.	.	1208
.	.	.	.	.	.	.	1204
it	.	.	.	.	.	.	1204
.	.	.	.	.	.	.	1205
.	.	.	.	.	.	.	1205
Silicate	.	.	.	.	.	.	1205
.	.	.	.	.	.	.	1206
blende	.	.	.	.	.	.	1206
Enstatit; Chrysolith	.	.	.	.	.	.	1207
.	.	.	.	.	.	.	1208
.	.	.	.	.	.	.	1209
nd $R_2O_3$	.	.	.	.	.	.	
athe	.	.	.	.	.	.	1209
.	.	.	.	.	.	.	1210
.	.	.	.	.	.	.	1211
.	.	.	.	.	.	.	1212
.	.	.	.	.	.	.	1213
.	.	.	.	.	.	.	1214
d	.	.	.	.	.	.	1215
.	.	.	.	.	.	.	1216
immer	.	.	.	.	.	.	1218
t; Lesleyit; Ephesit	.	.	.	.	.	.	1219
.	.	.	.	.	.	.	1219
; Hydrotachylit	.	.	.	.	.	.	1220
.	.	.	.	.	.	.	1221
; Chlorite; Chabasit	.	.	.	.	.	.	1222
.	.	.	.	.	.	.	1223
.	.	.	.	.	.	.	1224
poraten u. s. w.	.	.	.	.	.	.	
.	.	.	.	.	.	.	1224
.	.	.	.	.	.	.	1225
.	.	.	.	.	.	.	1226
.	.	.	.	.	.	.	1227
Topas	.	.	.	.	.	.	1228

**Titanate.**

Titaneisen . . . . . 1229

**Tantalate und Niobate.**

Tantalit . . . . . 1229

Euxenit; Fergusonit; Samarskit . . . . . 1230

**Molybdate.**

Gelbbleierz . . . . . 1231

**Vanadinate.**

Descloizit . . . . . 1231

**Wolframate.**

Scheelit; Wolfram . . . . . 1231

**Phosphate.**

Triplit; Vivianit; Apatit . . . . . 1232

Staffelit . . . . . 1233

Wavellit . . . . . 1234

Zepharovichit; Picit . . . . . 1235

**Arseniate.**

Olivenit; Würfelerz . . . . . 1235

Durangit . . . . . 1236

**Nitrate.**

Salpeter . . . . . 1236

**Borate.**

Boronatrocalcit . . . . . 1237

**Sulfate.**

Baryt; Coelestin . . . . . 1238

Anhydrit; Gyps . . . . . 1239

Polyhalit; Kainit . . . . . 1240

Simonyit; Keramohalit . . . . . 1241

**Sulfate mit Carbonaten.**

Leadhillit . . . . . 1242

**Carbonate.**

Weißbleierz . . . . . 1242

Zusammensetzung der rhomboëdrischen Carbonate . . . . . 1242

Kalkspath . . . . . 1243

Manganspath; Predazsit und Peucatit . . . . . 1244

Analysen von Carbonaten . . . . . 1245

Soda; Hamartit . . . . . 1246

**Fluoride.**

Flusspath . . . . . 1247

**Chloride.**

Steinsalz; Atakamit; Chlorsilber; Chlorbromsilber . . . . . 1247





Englische	. . . . .	. 1292
Afrikanische	. . . . .	. 1292
Amerikanische	. . . . .	. 1293

**Meteoriten.**

Allgemeines	. . . . .	. 1294
Deutsche Meteoriten : (Krähenberg)	. . . . .	. 1296
Oesterreichisch - Ungarische : (Breitenbach)	. . . . .	. 1297
Französische : (Kernouve)	. . . . .	. 1298
Italienische : (Girgenti, Mailand)	. . . . .	. 1299
Schwedische : (Hessle)	. . . . .	. 1300
Russische ; Afrikanische	. . . . .	. 1300
Indische ; Amerikanische	. . . . .	. 1301
Mexicanische ; Australische	. . . . .	. 1304



- Medicin.-chem. Unters.** bedeutet : Medicinisch-chemische Untersuchungen. Aus dem Laboratorium für angewandte Chemie in Tübingen; von F. Hoppe-Seyler. — Berlin.
- Monit. scientif.** bedeutet : Le moniteur scientifique; Journal des sciences pures et appliquées; par le Dr. Quesneville. — Paris.
- N. Arch. ph. nat.** „ Archives des sciences physiques et naturelles nouvelle période. — Genève.
- N. Jahrb. Pharm.** „ Neues Jahrbuch für Pharmacie und verwandte Fächer; herausgegeben von F. Vorwerk. — Speyer.
- N. Petersb. Acad. Bull.** „ Bulletin de l'académie des sciences de St.-Petersbourg.
- N Rep. Pharm.** „ Neues Repertorium für Pharmacie; von L. A. Buchner. — München.
- Pharm. J. Trans.** „ Pharmaceutical Journal and Transactions. — London.
- Phil. Mag.** „ The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by R. Kane, Matthiesen and W. Francis. — London.
- Photograph. Arch.** „ Photographisches Archiv; herausgegeben von P. Liesegang. — Berlin.
- Pogg. Ann.** „ Annalen der Physik und Chemie; herausgegeben von J. C. Poggendorff. — Berlin.
- Rep. Br. Assoc.** „ Report of the ... Meeting of the British Association for the Advancement of Science. — London.
- Russ. Zeitschr. Pharm.** „ Pharmaceutische Zeitschrift für Rußland; herausgegeben von der pharmaceut. Gesellschaft in St. Petersburg; redigirt von A. Casselmann.
- Scheik. Bidrag.** „ Scheikundige Bidragen uit het Laboratorium van het Athenaeum illustre te Amsterdam; uitgegeven door J. W. Gunning. — Amsterdam und Utrecht.
- Sill. Am. J.** bedeutet : The American Journal of Science and Arts, conducted by B. Silliman and J. D. Dana. — New-haven.
- Vierteljahrsschr. pr. Pharm.** bedeutet : Vierteljahrsschr. für practische Pharmacie; herausgegeben von Wittstein. — München.
- Wien. Acad. Ber.** bedeutet : Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Academie der Wissenschaften zu Wien.
- Wien. Anz.** „ Anzeiger der kaiserlichen Academie der Wissenschaften; mathematisch - naturwissenschaftliche Klasse. — Wien.
- Zeitschr. anal. Chem.** „ Zeitschrift für analytische Chemie; herausgegeben von R. Fresenius. — Wiesbaden.
- Zeitsch. Chem.** „ Zeitschrift für Chemie; herausgegeben von Beilstein, Fittig und Hübner. — Göttingen.



In diesem Jahresbericht sind im Allgemeinen die von den betreffenden Verfassern angewendeten chemischen Formeln beibehalten worden. Die Symbole der Elemente bedeuten daher theils *Aequivalente* (Mischungsgewichte), theils *Atomgewichte*. Bei denjenigen Elementen, bei welchen ein Unterschied zwischen beiden Gewichten besteht, drücken die durchstrichenen Buchstaben die Atomgewichte der Elemente, die nicht durchstrichenen die Mischungsgewichte derselben aus. Wir geben im Folgenden eine Zusammenstellung der Atomgewichte und der Mischungsgewichte der Elemente :

Aluminium	{ Al=13,7 <del>Al</del> =27,4	Iridium	{ Ir=99 <del>Ir</del> =198	Sauerstoff	{ O=8 <del>O</del> =16
Antimon	Sb=122	Kalium	K=39	Schwefel	{ S=16 <del>S</del> =32
Arsen	As=75	Kobalt	{ Co=29,5 <del>Co</del> =59	Selen	{ Se=39,5 <del>Se</del> =79
Baryum	{ Ba=68,5 <del>Ba</del> =137	Kohlenstoff	{ C=6 <del>C</del> =12	Silber	Ag=108
Beryllium	{ Be=4,7 <sup>1)</sup> <del>Be</del> =7,0 <sup>2)</sup>	Kupfer	{ Cu=31,7 <del>Cu</del> =63,4	Silicium	{ Si=14 <sup>3)</sup> <del>Si</del> =28
Blei	{ Pb=103,5 <del>Pb</del> =207	Lanthan	{ La=46 <del>La</del> =92	Stickstoff	N=14
Bor	Bo=11	Lithium	Li=7	Strontium	{ Sr=43,8 <del>Sr</del> =87,6
Brom	Br=80	Magnesium	{ Mg=12 <del>Mg</del> =24	Tantal	Ta=182
Cadmium	{ Cd=56 <del>Cd</del> =112	Mangan	{ Mn=27,5 <del>Mn</del> =55	Tellur	{ Te=64 <del>Te</del> =128
Calcium	{ Ca=20 <del>Ca</del> =40	Molybdän	{ Mo=48 <del>Mo</del> =96	Thallium	Tl=204
Cäsium	Cs=133	Natrium	Na=23	Thorium	{ Th=57,8 <del>Th</del> =116,6
Cerium	{ Ce=46 <del>Ce</del> =92	Nickel	{ Ni=29,5 <del>Ni</del> =58	Titan	{ Ti=25 <del>Ti</del> =50
Chlor	Cl=35,5	Niobium	Nb=94	Uran	U=60
Chrom	{ Cr=26 <del>Cr</del> =52	Osmium	{ Os=100 <del>Os</del> =200	Vanadium	V=51,3 <sup>4)</sup>
Didym	{ Di=47,5 <del>Di</del> =95	Palladium	{ Pd=53 <del>Pd</del> =106	Wasserstoff	H=1
Eisen	{ Fe=28 <del>Fe</del> =56	Phosphor	P=31	Wismuth	Bi=208
Erbium	{ Er=56,3 <del>Er</del> =112,6	Platin	{ Pt=99 <del>Pt</del> =198	Wolfram	{ Wo=92 <del>Wo</del> =184
Fluor	Fl=19	Quecksilber	{ Hg=100 <del>Hg</del> =200	Yttrium	{ Y=30,8 <del>Y</del> =61,6
Gold	Au=196	Rhodium	{ Rh=52 <del>Rh</del> =104	Zink	{ Zn=32,5 <del>Zn</del> =65
Indium	{ In=37,8 <del>In</del> =75,6	Rubidium	Rb=85,4	Zinn	{ Sn=59 <del>Sn</del> =118
Jod	J=127	Ruthenium	Ru=52	Zirkonium	{ Zr=44,8 <del>Zr</del> =89,6

<sup>1)</sup> Wenn Beryllerde = BeO. — <sup>2)</sup> Wenn Beryllerde = Be<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — <sup>3)</sup> Wenn Kieselsäure = SiO<sub>2</sub>. —  
<sup>4)</sup> Wenn Vanadinsäure = VO<sub>2</sub>.

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil ausgesprochen ist, auf die hunderttheilige Scale.



# Allgemeine und physikalische Chemie.

---

C. Rammelsberg (1) kommt durch Betrachtungen über die Beziehungen zwischen der Circularpolarisation, der Krystallform und der Molecularconstruction der Körper zu folgenden Schlüssen: Circularpolarisation beobachtet man an Krystallen und an amorphen oder flüssigen Körpern (Auflösungen), und zwar habe man: 1) Körper, welche nur in Krystallen, nicht im geschmolzenen oder aufgelösten Zustande optisch activ sind: Quarz, chlors. und broms. Natron, Schlippe'sches Salz; 2) Körper, welche nur in amorpher oder flüssiger Form optisch activ sind, krystallisiert aber nicht: die beiden Weinsäuren und ihre Salze, die äpfels. Salze, Asparagin, Zuckerarten, Campher; 3) Körper, welche in beiden Zuständen activ sind: schwefels. Strychnin. In allen Fällen seien die Krystalle enantiomorph, d. h. in Folge einer Hemiëdrie rechte oder linke, nicht congruente Formen. Man dürfe hieraus schliessen: Die Krystallmoleküle sind nicht identisch mit den Molekülen der Körper selbst. Ein Krystallmolekül ist eine Gruppe von Molekülen. Bei den Körpern, die in krystallisirter Form den Gegensatz von rechts und links zeigen, sind die Krystallmoleküle in entgegengesetztem Sinne aneinander gereiht

Beziehungen  
zwischen Cir-  
cularpolar-  
isation, Kry-  
stallform und  
Molecular-  
construction.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 31; Chem. Centr. 1869, 97.

Beziehungen  
zwischen Circularpolarisation, Krystallform und Molecularconstitution.

(entsprechend einer linken oder rechten Spirale, Schraube, Wendeltreppe, Schneckenschale, Blattstellung). Bei den Körpern der ersten Art fehlt den einzelnen Molecülen dieser Gegensatz. Bei denen der dritten Art kommt er auch ihnen zu; die einzelnen Molecüle des Krystallmolecüls sind selbst im einen oder anderen Sinn angeordnet. Bei denen der zweiten Art sind die Molecüle eines Krystallmolecüls im entgegengesetzten Sinn wie diese letzteren angeordnet; die Wirkung beider hebt sich im Krystall auf; wird er zerstört, so tritt die der Einzelmolecüle hervor.

Zusammenhang von Krystallform und Circularpolarisation.

P. Groth (1) knüpft an den näheren Nachweis, daß dem von Rammelsberg (2) bezüglich der merkwürdigen Krystallform beschriebenen und nach Untersuchungen des Hüttenmeisters Ulrich (3) in Ocker circularpolarisirenden überjods. Natrium  $\text{NaJ}\Theta_4 + 3\text{H}_2\Theta$  eine derjenigen des Quarzes entsprechende Krystallisation zukomme, Betrachtungen über den Zusammenhang von Krystallform und Circularpolarisation. Derselbe hebt hervor, daß an beiden genannten Körpern niemals entgegengesetzte Trapezoëder gleicher Ordnung an demselben einfachen Krystall beobachtet worden seien, also bis jetzt nie die beiden Theilformen, welche durch Hemiëdrie aus demselben Körper entstehen, zusammengefunden worden seien, wenn es solche Theilformen waren, welche einander nicht congruent sind, sondern von denen die eine das Spiegelbild der anderen ist (enantiomorphe Gestalten nach der Naumann'schen Bezeichnung). Diefß scheine einen durchgreifenden Unterschied anzudeuten dieser Hemiëdrieen von solchen, welche zwei einander congruente, nur durch Drehung verschiedene Hälftegestalten liefern, welche letztere sehr oft an demselben

(1) Berl. Acad. Ber. 1869, 140; Pogg. Ann. CXXXVII, 483. —

(2) Dessen Krystallogr. Chemie S. 148; vgl. Berl. Acad. Ber. 1869, 143 oder Pogg. Ann. CXXXVII, 436. — 3) Siehe Ber. deutsch. chem. Ges. 1869, 32; Chem. Centr. 1869, 98; Berl. Acad. Ber. 1869, 142; Pogg. Ann. CXXXVII, 436.



Individuum zusammen vorkommen. Danach müsse man alle Arten von Hemiëdrien und Tetartoëdrien einaxiger Krystalle in zwei Klassen theilen: 1) *Congruente* Hemiëdrien und Tetartoëdrien, welche an demselben Krystall zusammen vorkommen können; dieselben zeigen keine Circularpolarisation; 2) *Enantiomorphe* Hemiëdrien und Tetartoëdrien, welche an demselben Krystall einander ausschließen, und zwar die entgegengesetzten Hälftegestalten derselben Ordnung und gleichnamige verschiedener Ordnung; für diese sei wohl stets Circularpolarisation anzunehmen, so daß verschiedennamige Trapezoëder verschiedener Ordnung sowie gleichnamige gleicher Ordnung denselben Sinn der Drehung besitzen.

Zusammenhang von Krystallform und Circularpolarisation.

V. v. Lang (1) weist mit Beziehung auf die Betrachtungen Groth's auf die Ansichten hin, die Er über denselben Gegenstand in Seinem Lehrbuche der Krystallographie (Wien, 1866) niedergelegt hat. Indem Derselbe die Vermuthung ausspricht, daß die Circularpolarisation nicht durch die Enantiomorphie der Krystallform bedingt sei, sondern durch deren hemiëdrische Hemisymmetrie, macht Er in Bezug auf diesen Gegenstand folgende Mittheilungen: *Hemisymmetrie* ist der Fall, wo von den Richtungen im Krystalle, welche zu Folge der Symmetrie seines Systems gleichwerthig sein sollten, nur je die Hälfte untereinander gleichwerthig ist. *Hemiëdrie* dagegen findet statt, dort wo zu jeder der gleichwerthigen Richtungen nur eine senkrechte Fläche vorkommt, während der gewöhnliche Fall der *Holoëdrie* der ist, daß zu jeder gleichwerthigen Richtung zwei senkrechte Flächen an den entgegengesetzten Seiten des Krystalls auftreten. Verglichen mit einer holoëdrischen holosymmetrischen Krystallgestalt A hat sowohl die zugehörige hemiëdrische holosymmetrische B, als auch die analoge holoëdrische hemisymmetrische Gestalt C nur

Zusammenhang der Circularpolarisation mit der hemiëdrischen Hemisymmetrie.

(1) Pogg. Ann. CXXXVII, 447.

Zusammen-  
hang der Cir-  
cularpolar-  
isation mit der  
hemiödris-  
chen Hemi-  
symmetrie.

die halbe Anzahl Flächen; aber in Beziehung auf die physikalischen Eigenschaften unterscheiden sich die beiden Hälften wesentlich von einander. Während nämlich die Gestalt B eben so viel gleichwerthige Richtungen hat wie A, hat die Form C nur halb so viel, und es ist ohne weiteres klar, daß wohl die Formen A und B, aber nicht A und C oder B und C gleichzeitig an einem Krystall vorkommen können, da der Krystall nicht gleichzeitig zweierlei Symmetrieverhältnissen gehorchen kann. So können im tesseralen System das Diakisdodecaëder und das Hexakistetraëder, beides die Hälfte des Hexakisoctaëders, nicht zusammen an einem Krystall vorkommen, weil das erstere eine specifisch hemisymmetrische Gestalt mit nur 12 gleichwerthigen Richtungen ist, während das letztere, holotesseral, 24 solcher Richtungen besitzt. Eine hemisymmetrische Gestalt kann natürlich auch hemiödrisch sein, dann hat sie im Allgemeinen nur ein Viertel der Flächen der zugehörigen holoëdrischen holosymmetrischen Form, ist also ein Tetartoëder. Durch Specialisirung der zuletzt angeführten Formen findet man, daß das Octaëder sowohl als holotesseral als auch als hemitesseral Form möglich ist, und es kann daher auch das Tetraëder sowohl an einem holosymmetrischen als auch an einem hemisymmetrischen Krystall des tesseralen Systems auftreten. Es ist daher auch gar nicht auffällig, daß das Tetraëder mit dem Pentagondodecaëder, welches eine hemisymmetrische Form ist, combinirt vorkommt. Wenn auch von den Richtungen, welche im Falle der Holosymmetrie gleichwerthig sind, im Falle der Hemisymmetrie nur mehr je die Hälfte es sind, so kann aber nicht eine beliebige Hälfte dieser Richtungen gleichwerthig sein, sondern diese Hälfte muß im Einklang mit der Symmetrie des ganzen Systems gewählt werden. Auf diese Weise findet man, daß im tesseralen und tetragonalen System je eine, im hexagonalen System aber zwei hemisymmetrische Abtheilungen existiren, in den übrigen Systemen ist keine Hemisymmetrie mehr möglich. Ein

wichtiger Unterschied zwischen Hemiëdrie und Hemisymmetrie besteht auch darin, daß wohl durch erstere, niemals aber durch letztere enantiomorphe Hälften entstehen, d. h. solche die sich zu einander verhalten wie ein Gegenstand zu seinem Spiegelbild. Diese Eigenschaft der Hemiëdrie macht sich in allen holo- und hemisymmetrischen Systemen geltend, mit alleiniger Ausnahme des holotesseralen Systems. Aus dem letzteren folgt, daß es viele Krystalle giebt, die enantiomorph sind; es ist aber auch bekannt, daß nur wenige circularpolarisiren. So sind im rhombischen, monoklinischen und triklinischen System überhaupt noch keine Erscheinungen der Circularpolarisation beobachtet worden. Was aber die circularpolarisirenden Krystalle der anderen Systeme betrifft, so sind alle, für welche bisher Enantiomorphie nachgewiesen ist und die daher hemiëdrisch sind, auch hemisymmetrisch. Freilich sind dies bis jetzt nur sehr wenig Fälle; es sind aber alle Fälle, die überhaupt von optisch untersuchten hemiëdrischen hemisymmetrischen Krystallen bekannt sind. Dies scheint den Schluss zu rechtfertigen, daß die Circularpolarisation nicht durch die Enantiomorphie, eher noch durch die hemiëdrische Hemisymmetrie bedingt ist. Der letzteren Annahme stehen nur einige Fälle circularpolarisirender Krystalle entgegen, von denen man bis jetzt noch nicht mit Bestimmtheit sagen kann, ob sie hemiëdrisch hemisymmetrisch krystallisiren oder nicht. Es sind dies zweierlei Krystalle. Erstens solche, von welchen man genau weiß, daß sie hemisymmetrisch sind, an denen man aber bisher keine hemiëdrischen Flächen beobachten konnte. Hierher gehören der Zinnober und das Benzil  $C_{14}H_{10}O_2$  (1), welche beide rhombödrisch krystallisiren. Zweitens solche, von denen man, abgesehen von der Hemiëdrie, nicht einmal weiß, ob sie hemisymmetrisch sind oder nicht. Mit Umgehung einiger

Zusammen-  
 hang der Cir-  
 cularpolaris-  
 ation mit der  
 hemiëdri-  
 schen Hemi-  
 symmetrie.

(1) Vgl. diesen Bericht bei Benzil.

Zusammen-  
hang der Cir-  
cularpolar-  
isation mit der  
hemiëdri-  
schen Hemi-  
symmetrie.

tesseraler Substanzen gehört hierher freilich nur das tetra-  
gonale schwefels. Strychnin mit 13 Aeq. Krystallwasser.  
Der holo- oder hemisymmetrische Charakter läßt sich aber  
allerdings, wenigstens theoretisch, immer durch andere Un-  
tersuchungen, z. B. durch Härtebestimmungen feststellen.  
Für künstlich krystallisirende Substanzen bliebe auch noch  
das — ebenfalls in entsprechender Weise für Erkennung  
von Hemiëdrie anwendbare — Mittel übrig, künstlich Flächen  
einer hemisymmetrischen Form anzuschleifen und nachzu-  
sehen, ob die Krystalle in dieser Weise fortwachsen oder  
nicht. So ist es Marbach gelungen, den hemisymmetri-  
schen Charakter des tesseralen broms. Natrons festzustellen.

Zusammen-  
hang von  
Krystallform  
und Pyro-  
electricität.

C. Friedel (1) hat eine Abhandlung veröffentlicht  
über die pyroelectrischen Eigenschaften der die Electrici-  
tät gut leitenden Krystalle. Durch die mit Hülfe besonders  
construirter Vorrichtungen ausgeführten Untersuchungen  
hat Derselbe die Beobachtungen früherer Forscher, wonach  
die geneigtflächige Hemiëdrie mit pyroelectrischen Eigen-  
schaften verknüpft ist, auch für die Substanzen bestätigt  
gefunden, welche gute Leiter der Electricität sind. Der-  
selbe hat ferner, in Uebereinstimmung mit früheren Unter-  
suchungen von Marbach, gefunden, daß die am Pyrit  
wahrgenommenen Erscheinungen rein thermoelectrische sind  
und der gleichzeitigen Gegenwart der positiven und nega-  
tiven Varietät entspringen, so daß man also für die in  
parallelfächig hemiëdrischen Formen krystallisirenden Kör-  
per noch keine besondere physikalische Eigenschaft kenne.

Structure der  
Krystallwür-  
fel mit Pyra-  
midenflächen.

Wyrouboff (2) hat durch mikroskopische Beobach-  
tung sehr dünner, parallel zu den cubischen Seitenflächen  
geschnittener und durch Schwefelsäure leicht angeätzter  
Platten, entsprechend der schon längst von Leydoldt  
gemachten Wahrnehmung, kleine regelmäßige Polyëder

(1) Ann. chim. phys. [4] XVII, 79. — (2) Bull. soc. chim. [2]  
XII, 220.

bemerkt, welche in geometrischem Zusammenhang mit dem Krystall stehen. Diese Polyëder seien Octaëder in den Flussspathen, sehr regelmässig angeordnet mit ihrer verticalen Axe normal zu den cubischen Seitenflächen in den Krystallen ohne stumpfe Pyramiden, in den mit diesen Pyramiden behafteten Krystallen hätten die kleinen Octaëder eine geneigte Lage, und erzeugten als kleine sich übereinander lagernde Facetten die von Scacchi (1) beschriebenen Pyramiden.

Struktur der Krystallwürfel mit Pyramidenflächen.

L. Sohncke (2) hat zur Erlangung sicherer Zahlenangaben über die Cohäsion der Krystalle die Zugfestigkeit zunächst des Steinsalzes in krystallographisch verschiedenen Richtungen untersucht. Aus grossen klaren Steinsalzwürfeln von Stassfurt wurden möglichst quadratische Säulen von etwa 2<sup>cm</sup> Länge und ungefähr 4<sup>mm</sup> Breite und Dicke in verschiedenen Richtungen gefertigt. Die Säulen wurden an jedem Ende mit einer Fassung versehen, um sie einerseits aufzuhängen und andererseits die Schale mit den Gewichten anzubringen, wodurch die Zerreissung herbeigeführt werden sollte. Es ergab sich, dass die Zerreissung von Säulen, die in irgend welcher Richtung aus einem würfeligen Steinsalzkristall geschnitten sind, stets nur nach Würfelflächen erfolgt. Daraus folgt, dass die Cohäsion parallel einer gegebenen Richtung  $> \frac{C}{\cos^2(n, w)}$  sein muss,

Cohäsion des Steinsalzes in krystallographisch verschiedenen Richtungen.

wo C die Cohäsion in der Würfelflächennormale vorstellt, die = 35 ermittelt ist (bezogen auf 1 □<sup>mm</sup> und Lothe), und wo (n, w) den Winkel bedeutet, den der Querschnitt der betreffenden Säule mit der am mindesten gegen ihn geneigten Würfelfläche bildet. Die Anwendung dieser Formel auf die Normale der Granatoëder-, Octaëder- und gewöhnliche Pyramidenwürfelfläche ergiebt, dass die Cohäsion in diesen Richtungen grösser sein muss als resp. 70;

(1) Jahresber. f. 1868, 1. — (2) Pogg. Ann. CXXXVII, 177; im Ann. Jahrb. Min. 1869, 864.

**Cohäsion des Steinsalzes in krystallographisch verschiedenen Richtungen.** 105; 43,75. Durch Zerreißungsversuche an Steinsalzsäulen, die an einer Stelle in der Art einen erheblich kleineren Querschnitt hatten, daß der Wall nicht nach *einer* Würfel-  
fläche zerreißen konnte, weil keine ihn ganz durchsetzte, zeigt *Sohncke*, daß die Cohäsion in der Richtung der Normale der Granatoöderfläche und der Pyramidenwürfel-  
fläche größer als 80,7 resp. 66,6, und wahrscheinlich gleich 86,5 resp. 76 ist.

**Vertiefungen auf Quarzflächen.** *J. Hirschwald* (1) bespricht, im Anschluß an Untersuchungen von *Leydolt* (2), die auf den Flächen und Schliffflächen der Quarzkrystalle künstlich hervorgebrachten und natürlichen regelmäßigen Vertiefungen, unter Beigabe von erläuternden Zeichnungen.

**Krystallform von Cyanverbindungen.** *L. Ditscheiner* (3) hat die Krystallform der von *Weselsky* (4) dargestellten Cyanverbindungen bestimmt und durch Zeichnungen dargestellt, und den optischen Charakter der rhomboëdrisch krystallisirenden mit Hülfe des Spectralapparats nach dem früher (5) angegebenen, jetzt theilweise modificirten Verfahren ermittelt.

**Atomtheorie.** Im Anschluß an einen von *Williamson* über die Atomtheorie in der Chemical Society am 4. Juni gehaltenen Vortrag (6) entspann sich in derselben Gesellschaft am 4. November eine Discussion (7), an der sich betheiligten *Benjamin C. Brodie*, *Williamson*, *Frankland*, *Odling*, *Miller*, *Foster*, *Tyndall*, *Mills*.

**Mechanik der Atome.** *F. Lucas* (8) kommt in einer die Mechanik der Atome betreffenden mathematischen Entwicklung zu folgendem Ergebniss : Wenn sich ein System von Atomen unter ge-

(1) Pogg. Ann. CXXXVII, 548. — (2) Jahresber. f. 1855, 917. — (3) Wien. Acad. Ber. LX (2. Abth.), 366. — (4) Vgl. diesen Bericht bei Cyanverbindungen. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1868, 181. — (6) Nur angezeigt Chem. News XX, 284; im Ausz. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 315 u. 616. — (7) Chem. News XX, 235; im Ausz. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 617. Vgl. auch *John T. Sprague*, Chem. News XX, 272. — (8) Compt. rend. LXVIII, 1813.

wissen Bedingungen im Gleichgewicht befindet und man Mechanik der Atome. denkt sich dieses System durch unendlich kleine Verrückungen seiner Atome in innere Bewegung versetzt, so wird dadurch an den Bedingungen des vorher stabilen oder labilen Gleichgewichts des beweglichen Systems Nichts geändert.

G. Hinrichs hat Nr. 3 „on the molecular perturbations“ Atom-mechanik. und Nr. 4 „über die Classification und Atomgewichte der a. g. chemischen Elemente mit Bezug auf die Bestimmungen von Stas“ Seiner „contributions to molecular science, or atomechanics“ veröffentlicht. Am Schluss derselben meint Hinrichs, gegenwärtig sei die theoretische Chemie so ungeheuer weit hinter der praktischen empirischen Chemie zurück, daß die Ansprüche der mathematischen Chemie allgemein entweder unbeachtet blieben oder verlacht würden. Ob und inwieweit Hinrichs derartige Erfahrungen Sich selbst oder Anderen zur Last zu legen hat, dieß zu entscheiden wollen wir den etwaigen Lesern Seiner betreffenden Schriften (1) überlassen.

D. Mendelejeff (2) ordnet die Elemente nach zunehmenden Atomgewichten in verticale Reihen so, daß die Horizontalreihen analoge Elemente enthalten, wieder nach zunehmendem Atomgewicht geordnet : Beziehungen der Eigenschaften der Elemente zu den Atomgewichten.

(1) Vgl. bezüglich derselben Jahresber. f. 1867, 20; f. 1868, 6, 10, 26. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 406 aus Russ. chem. Ges. I, 60; im Ann. J. pr. Chem. CVI, 251.

H = 1				Ti = 50	Zr = 90	? = 180
				V = 51	Nb = 94	Ta = 182
				Cr = 52	Mo = 96	W = 186
				Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4
				Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198
				Ni = Co = 59	Pd = 106,6	Os = 199
				Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200
				Zn = 65,2	Cd = 112	
				? = 68	Ur = 116	Au = 197?
				? = 70	Sn = 118	
Li = 7	Be = 9,4	Mg = 24		As = 75	Sb = 122	Bi = 210?
	B = 11	Al = 27,4		Se = 79,4	Te = 128?	
	C = 12	Si = 22		Br = 80	J = 127	
	N = 14	P = 31		Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204
	O = 16	S = 32		Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207
	Fl = 19	Cl = 35,5		Ce = 92		
	Na = 23	K = 39		La = 94		
		Ca = 40		Di = 95		
		? = 45		Th = 118?		
		? Er = 56				
		? Y = 60				
		? In = 75,6				

Beziehungen  
der Eigen-  
schaften der  
Elemente zu  
den Atom-  
gewichten.

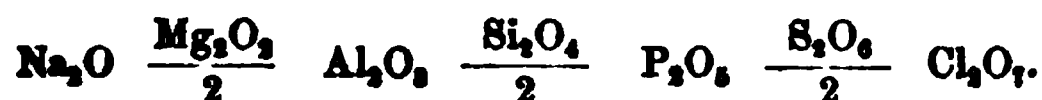
Aus dieser Zusammenstellung leitet Mendelejeff einige allgemeine Folgerungen ab : 1) Die nach der Größe des Atomgewichts geordneten Elemente zeigen eine stufenweise Abänderung in den Eigenschaften ; 2) chemisch analoge Elemente haben entweder übereinstimmende Atomgewichte (Pt, Ir, Os) oder letztere nehmen gleichviel zu (K, Rb, Cs) ; 3) das Anordnen nach den Atomgewichten entspricht der Werthigkeit der Elemente und bis zu einem gewissen Grade der Verschiedenheit im chemischen Verhalten, z. B. Li, Be, B, C, N, O, Fl ; 4) die in der Natur verbreitetsten Elemente haben kleine Atomgewichte und alle solche Elemente zeichnen sich durch Schärfe des Verhaltens aus, es sind also typische Elemente, und mit Recht wird daher das leichteste Element H als typischer Maßstab gewählt ; 5) die Größe des Atomgewichts bedingt die Eigenschaften des Elements ; 6) es läßt sich die Entdeckung noch vieler neuen Elemente vorhersehen, z. B. Analoge des Si und Al mit Atomgewichten von 65 bis 75 ; 7) einige Atomgewichte werden voraussichtlich eine Correction erfahren, z. B. Te kann nicht das Atomgewicht 128 haben, sondern 123 bis 126 ; 8) aus obiger Tabelle ergeben sich neue



Analogieen zwischen Elementen. — M e n d e l e j e f f (1) giebt ferner eine ähnliche Gruppierung der Elemente nach der Grösse der Atomgewichte :

Li = 7	Be = 9,4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	Fl = 19
Na = 23	Mg = 24	Al = 27,4	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35
Ag = 108	Cd = 112	Ur = 116	Sn = 118	Sb = 122	Te = 122	J = 127

und macht darauf aufmerksam, daß wie die horizontalen Reihen ein Steigen und Fallen der Werthigkeit, so ebenfalls die Gesetzmäßigkeit ausdrücken für die Anzahl von Sauerstoffatomen, die sich mit den Elementen zu säurebildenden Oxyden zu vereinigen im Stande sind, wie man aus folgender Reihe ersehe :



A. N a u m a n n (2) hat den A v o g a d r o ' s c h e n Satz, daß gleiche Volume verschiedener Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur eine gleiche Anzahl von Molecülen enthalten, aus der wohlbegründeten Vorstellung abgeleitet, daß den im Vergleich zu ihren mittleren Abständen sehr kleinen und sich wie elastische Kugeln verhaltenden Gasmolecülen eine fortschreitende Bewegung zukomme, unter Zuhülfenahme einiger durch die Erfahrung festgestellter Thatsachen. Derselbe zeigt, daß gemäß der erwähnten Vorstellung sich das Druckverhältniß verschiedener Gase ergibt zu

Ableitung des  
Avogadro's-  
schen Ge-  
setzes aus der  
Grundvor-  
stellung der  
mechanischen  
Gastheorie.

$$\frac{p}{P} = \frac{nV \cdot \frac{mc^2}{2}}{Nv \cdot \frac{MC^2}{2}},$$

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 553. — (2) Im Ausz. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 690; Zeitschr. Chem. 1870, 217; Phil. Mag. [4] XXXIX, 317; unterdeß ausführlicher in Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 339.

Ableitung des  
Avogadro'schen Ge-  
setzes aus der  
Grundvor-  
stellung der  
mechanischen  
Gastheorie.

wo  $p$  und  $P$  den Druck,  $v$  und  $V$  das Volum,  $n$  und  $N$  die Zahl der Moleküle,  $m$  und  $M$  die Masse je eines Moleküls,  $c$  und  $C$  dessen Geschwindigkeit bezeichnen. Mit Zuhilfenahme des Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Erfahrungsgesetzes wird ferner erwiesen, daß für das nämliche Gas die mittlere lebendige Kraft der Bewegung der einzelnen Moleküle bei gleicher Temperatur gleich groß und allgemein der absoluten (von  $-273^{\circ}$  an gezählten) Temperatur  $T$  proportional ist. Es bleibt nun hauptsächlich noch nachzuweisen, daß dieselbe Beziehung auch für verschiedene Gase besteht. Zunächst hat die Erfahrung gezeigt, daß beim Mischen verschiedener nicht auf einander einwirkender Gase von gleicher Temperatur diese Temperatur ungeändert bleibt. Da hierbei, wenn der Druck der gemischten Gase gleich und das Volum der Mischung gleich der Summe der Volume der Bestandtheile ist, auch der Druck sich nicht ändert; so muß, wenn überhaupt eine Uebertragung von lebendiger Kraft von einem Gase auf das andere stattfindet, der Verlust des einen Gases an lebendiger Kraft der Molecularbewegung nur in Form von Molecularbewegung auf das andere Gas übergegangen sein. Es bleibt aber erfahrungsmäßig das Verhältniß, in welchem die gemischten Gase diffundiren, dasselbe, in welchem auch die Bestandtheile der Mischung einzeln für sich diffundiren. Danach hat die Moleculargeschwindigkeit und somit auch die lebendige Kraft der Molecularbewegung durch das Mischen keine Aenderung erlitten. Nach den Gesetzen der Mechanik müßte aber eine Aenderung der lebendigen Kraft der Bewegung der Molecule beim Mischen und dadurch erfolgendem häufigem Zusammenstoß der Moleküle der verschiedenen Gase eintreten, wenn dieselbe für die Moleküle der verschiedenen Gase verschieden wäre. Daher muß die (mittlere) lebendige Kraft der Bewegung der einzelnen Moleküle verschiedener Gase bei derselben Temperatur gleich groß und allgemein der absoluten Temperatur  $T$  proportional sein. Man darf also

in obiger Gleichung das Verhältniß  $\frac{mc^2}{2} : \frac{MC^2}{2}$  ersetzen durch  $T_1 : T_2$ , wonach

$$\frac{p}{P} = \frac{nVT_1}{NvT_2}$$

Setzt man nun  $p = P$ ,  $T_1 = T_2$ ,  $v = V$ , so ist auch  

$$n = N,$$

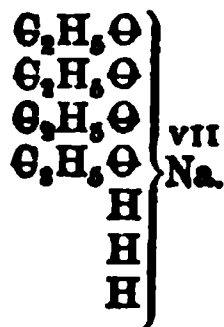
d. h. bei gleichem Druck und gleicher Temperatur enthalten gleiche Volume verschiedener Gase eine gleiche Anzahl von Moleculen.

Auch K. Zöppritz (1) hatte eine andere Ableitung des Avogadro'schen Gesetzes versucht. Derselbe (2) erklärt aber in einer Berichtigung, daß Sein Beweis auf der Anwendung einer unvollständigen Formel beruhe, worauf ihn Horstmann aufmerksam gemacht habe; danach könne man nicht mehr den Schluss für verschiedene Gase ziehen, sondern es bleibe Nichts übrig, als das Verhalten zweier indifferenten Gase bei der Mischung zu betrachten und sich etwa dem von Naumann eingehaltenen Gedankengang anzuschließen.

Ableitung des  
Avogadro'schen  
Gesetzes.

Wanklyn (3) ist zu der Ueberzeugung gekommen, daß das Natrium ein äußerst polyvalentes Element sei. In der krystallinischen, bei Einwirkung von Natrium auf überschüssigen absoluten Alkohol erhaltenen Verbindung von der empirischen Formel  $C_8H_{23}NaO_4$ , welche ohne Veränderung eine Temperatur von  $100^\circ$  ertrage, erscheine das Natrium als siebenwerthig :

Atomicität  
(Quantiva-  
lenz) des  
Natriums.



(1) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 348. — (2) Ann. Chem. Pharm. CLIV, 135. — (3) Chem. News XIX, 199; Chem. Soc. J. VII, 199.

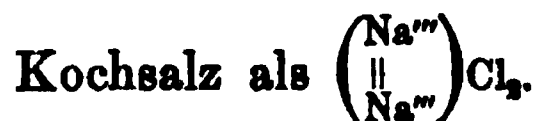
Atomleichtigkeit  
(Quantivalenz) des  
Natriums.

In einer grossen Zahl im Laufe der Untersuchung jüngst dargestellter Verbindungen sei das Natrium dreiwertig, z. B.



u. s. w.

Die gewöhnlichen Natriumverbindungen betrachtet Wanklyn nicht als Verbindungen eines monovalenten Natriums, sondern als complicirtere Verbindungen, so das



Aequivalenz  
und Quanti-  
valenz.

An die Darlegung vorstehender Ansichten in der Chemical Society knüpfte sich eine Discussion, an der sich beteiligten Williamson, Vernon Harcourt, Chapman, Debus, Newlands. An diese wiederum schliesst F. O. Ward (1) schriftliche Bemerkungen über Aequivalenz und Quantivalenz an.

Bestehen von  
Molecülver-  
bindungen in  
Gasform.

A. Naumann (2) hat die Möglichkeit des Bestehens von Molecülverbindungen in Gasform erörtert, und zwar dabei sich stützend auf die Anschauungen über die verschiedenen Körperzustände, welche sich auf Grund der mechanischen Wärmetheorie ausgebildet haben (3). Zufolge diesen wird ein Körper in den Gaszustand übergehen, wenn durch Temperaturerhöhung die lebendige Kraft der Molecularbewegung so gross geworden ist, dass in Folge derselben die Anziehung eines Molecüls durch sämtliche übrigen Molecüle überwunden wird. Es wird nun dieser

(1) Chem. News XIX, 211. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 345. — (3) Vgl. Clausius, Pogg. Ann. C, 355 u. 358; im Ausz. Jahresber. für Physik f. 1857 von Fr. Zamminer, 39; und Dossios, Jahresber. f. 1867, 92.

Uebergang in Gasform dann stets ohne Zersetzung stattfinden, wenn die der Molecularbewegung entsprechende lebendige Kraft der Bewegungen der Molecülbestandtheile nicht ausreicht, um die Anziehung der Bestandtheile zu überwinden. Es steht aber der Vorstellung durchaus Nichts entgegen, daß bei bestimmten Temperaturen auch für eine Molecülverbindung die lebendige Kraft der zusammengesetzten Molecüle groß genug sein kann, um die Anziehung jedes einzelnen derselben durch alle übrigen zu überwinden, ohne daß deshalb die lebendige Kraft der Bewegungen der Bestandtheile ausreicht, um das Molecül in die es zusammensetzenden Einzelmolecüle zu zerlegen. Es kann daher auch für eine Molecülverbindung die Temperatur des Uebergangs in Gasform niedriger liegen, als die Zersetzungstemperatur. Demnach kann auch die Annahme der Dreiwerthigkeit des Phosphors neben dem gasförmigen Phosphorpentachlorid (1) bestehen, indem man letzteres als eine bei niedrigen Temperaturen unzersetzt verdampfbare Molecülverbindung  $\text{PCl}_3 \cdot \text{Cl}_2$  betrachtet. Man entgeht dabei der von H. Wichelhaus (2) in einem Aufsatz über moleculare Verbindungen zur Rettung der Dreiwerthigkeit des Phosphors gegenüber den Wurtz'schen Dampfdichtebestimmungen des Phosphorpentachlorids gemachten, wenigstens nach den Auffassungen der mechanischen Wärmetheorie unstatthaften Annahme einer Lösung fester Körper (des  $\text{PCl}_3 \cdot \text{Cl}_2$ ) in Gasen (in dem Gemenge von  $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ ), wobei die ersteren den festen Aggregatzustand nicht aufgeben.

Bestehen von  
Molecülver-  
bindungen in  
Gasform.

Moleculare  
Verbin-  
dungen.

B. Rathke (3) hält es nach den seitherigen Erfahrungen nicht für empfehlenswerth, die Gültigkeit des Satzes, daß Molecularverbindungen nicht in Dampfform bestehen

Merkmale  
von Molecu-  
larverbin-  
dungen und  
Werthigkeit  
des N, P  
u. S.

(1) Vgl. diesen Bericht bei Wurtz, Dichte des Phosphorpentachlorids. — (2) Ber.d. deutsch. chem. Ges. 1869, 802; Zeitschr. Chem. 1869, 542. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 708.

Merkmale  
von Molecu-  
larverbin-  
dungen und  
Werthigkeit  
des N, P  
u. S.

können, in Frage zu stellen. Nach Ihm ist ein Körper als durch bloße Aneinanderlagerung von Moleculen entstanden nur dann anzusehen : 1) wenn die in ihm angenommenen Bestandtheile ihn jedesmal durch directe Addition erzeugen, sobald sie zusammentreffen unter Verhältnissen (Temperatur u. s. w.), unter denen er, wenn einmal gebildet, beständig ist ; 2) und wenn diese seine Componenten dabei ihre chemischen Eigenschaften unverändert beibehalten. Eine Anwendung dieser Merkmale auf gewisse Verbindungen des Stickstoffs ergebe nun sogleich die Fünfwerthigkeit dieses Elements. Die Chemiker, welche den Stickstoff als dreiwertig annehmen, betrachten die Verbindungen  $N(C_2H_5)_4J$  und  $N(C_2H_5)_4OH$  als Molecularverbindungen von  $N(C_2H_5)_3$  mit  $C_2H_5J$  beziehungsweise mit  $C_2H_5OH$ . Nun verbinde sich aber Alkohol nicht direct mit Triäthylamin. Jodäthyl thue dieses zwar, aber in dem entstehenden Körper dürfe es nicht mehr als solches enthalten angenommen werden ; denn während Jodäthyl sehr leicht durch Kali in Alkohol verwandelt werde, greife letzteres die Verbindung  $N(C_2H_5)_4J$  nicht an, das Jod derselben könne vielmehr nur mittels Silberoxyd gegen Hydroxyl ausgetauscht werden. Hiernach seien die Tetraäthylammoniumverbindungen wahre chemische Verbindungen, zusammengehalten durch die Affinitäten des fünfwerthigen Stickstoffs. Auf die entsprechenden Verbindungen des Phosphors lasse sich das Gesagte wörtlich übertragen. Eben so dürfen die Triäthylsulfverbindungen nicht als Molecularverbindungen angesehen werden, denn  $S(C_2H_5)_3OH$  entstehe nicht durch Vereinigung von Schwefeläthyl und Alkohol und es treibe das Ammoniak aus seinen Verbindungen aus, während seine vermeintlichen Componenten jeder basischen Eigenschaft entbehren. Der Schwefel sei demnach vierwerthig. Nach dem zweiten Merkmal sei auch das Blutlaugensalz kaum als eine Molecularverbindung anzusehen, weil die Eigenschaften des Cyankaliums darin wesentlich verändert erscheinen.

A. L a d e n b u r g (1) bespricht die zur Bestimmung der Moleculargewichte einiger Oxydulverbindungen, wie derjenigen des Eisens, Mangans, Zinns sich bietenden Methoden, deren Besprechung wir bis zum Vorliegen der zur Prüfung der aufgestellten Ansichten von Ladenburg in Aussicht gestellten Versuche verschieben.

Moleculargewichte einiger Oxydulverbindungen.

A. K e k u l é (2) hat in einem auf der Naturforscherversammlung zu Innsbruck gehaltenen Vortrage über die Constitution der Salze u. A. darauf hingewiesen, daß man in den Atomsystemen, die wir Molecüle nennen, offenbar die Atome in möglichster Gleichgewichtslage, also wohl auch in möglichst symmetrischer Stellung im Raum annehmen müsse. Wenn nicht besondere Gründe zu anderen Annahmen vorlägen, so sei also wohl zu vermuthen, daß in zweibasischen Säuren die beiden Wasserstoffatome polar gestellt seien; für dreibasische Säuren sei kaum eine andere als eine trianguläre Stellung denkbar, wenn auch nicht nothwendig ein gleichseitiges Dreieck; bei vierbasischen Säuren erscheine eine tetraëdrische Stellung am wahrscheinlichsten, aber auch hier nicht nothwendig ein reguläres Tetraëder. Gehe man von diesen Ansichten aus, so müßte für zweibasische Säuren (wenn nicht besondere Gründe eine andere, also etwa benachbarte Stellung der Wasserstoffatome wahrscheinlich erscheinen lassen) die Anzahl der im Salz vereinigten Säuremolecüle eben so groß sein als die Werthigkeit des Metalls. Bei dreibasischen Säuren würde — vorausgesetzt, daß die Anzahl der Atome im Molecül nicht groß, die Atomentfernungen also nicht zu beträchtlich sind — ein zweiwerthiges Metall stets zwei Wasserstoffatome in demselben Säuremolecüle ersetzen können; ein dreiwerthiges Metall dagegen müsse stets mindestens zwei Säuremolecüle vereinigen u. s. f. Bei

Constitution der Salze.

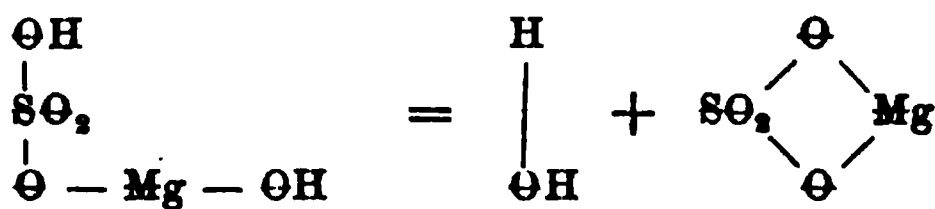
(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 706. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 652.

Constitution  
der Salze.

vierbasischen Säuren stelle sich die Sache so : ein zweiwerthiges Metall könne bei einmaligem Eintritt ein Wasserstoffpaar, bei zweimaligem Eintritt zwei Wasserstoffpaare in demselben Säuremolecüle ersetzen ; Vertretung von drei Wasserstoffatomen in einem Säuremolecüle durch Ein Metallatom sei sowohl bei drei- als auch bei noch höherwerthigen Metallen denkbar ; vier Wasserstoffatome dagegen könnten nie in demselben Säuremolecül durch Ein Metallatom ersetzt werden. Diese Betrachtungen lassen es also wahrscheinlich erscheinen, daß die wasserfreien Salze der zweibasischen Säuren, Kohlensäure und Schwefelsäure, mit zweiwerthigen Metallen sich von zwei Säuremolecülen herleiten. Bei der schließlichen Besprechung des Isomorphismus insbesondere einiger Ferrosalze mit Magnesium- oder Calciumsalzen wird Kekulé zu dem Gedanken geführt, gleiche Krystallform setze nicht nothwendig eine allseitige Gleichheit der Molecüle voraus, sondern könne auch durch theilweise und vielleicht sogar einseitige Gleichheiten der Molecularformen veranlaßt werden.

Halhydrat-  
wasser.

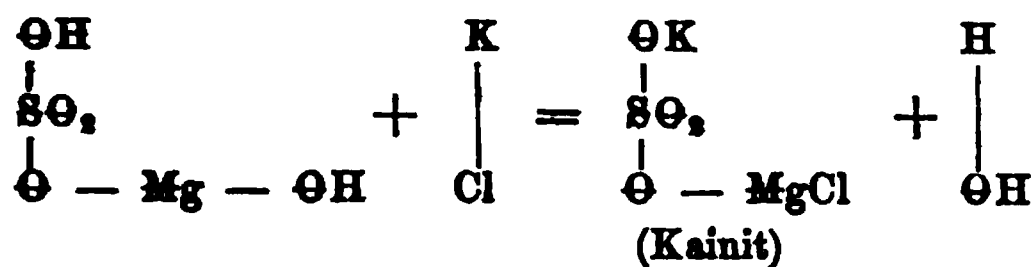
E. Erlenmeyer (1) ist durch theoretische und experimentelle Studien zu der Annahme geführt worden, daß die Halhydratwasser enthaltenden Salze nicht neutrale Salze in dem gewöhnlichen Sinne, sondern einerseits saure andererseits basische Salze seien, d. h. Salze welche sowohl an der Basis als der Säure Hydroxyle enthalten, die noch nicht zur Anhydridbildung (Neutralisation) gelangt sind. So sei z. B. die ihres Krystallwassers beraubte schwefels. Magnesia ein Salz von folgender Constitution, welches beim Austreiben des Halhydratwassers durch Temperaturerhöhung folgender Reaction gemäß zerfalle :



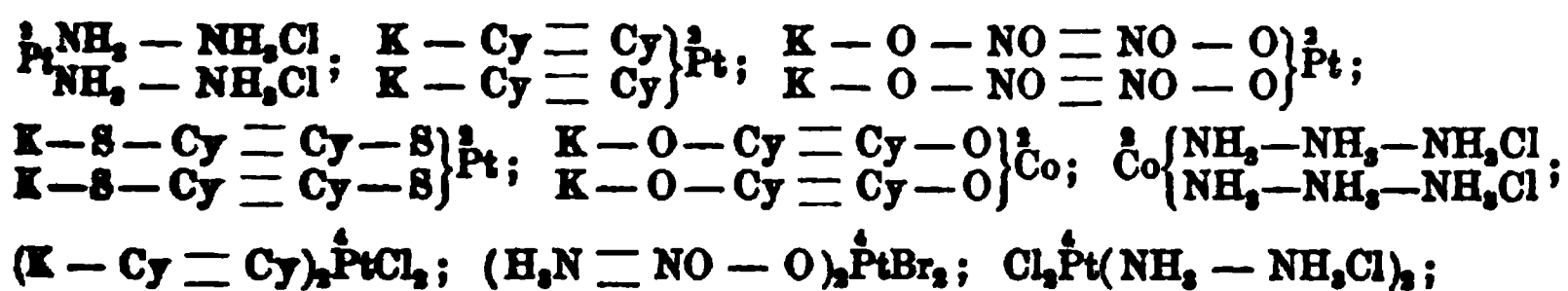
(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 289.



Wenn das Halhydratwasser durch ein Salz ausgeschieden und vertreten wird, so geschehe dies in folgender Weise :



C. W. Blomstrand (1) hat in einem Aufsatz „zur Kenntniss der gepaarten Verbindungen der anorganischen Chemie“ Versuche erwähnt, die zum Beweise dienen sollen, daß die von ihm benutzten Formeln



der wirklichen Anordnung der Atome einen wahreren Ausdruck geben, als die sonst aufgestellten; mögen dieselben nun lediglich empirisch molecular sein, wie die von Berzelius noch sein mußten, oder, nach der modernen Hypothese der constanten Atomigkeit, aus wirklichen Gründen molecular aufgefaßt werden.

Berthelot (2) hat Versuche angestellt über das chemische Gleichgewicht von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Die Kohlensäure zersetzt sich beim Durchleiten einer Reihe von Inductionsfunken rasch, die Zersetzung erreicht einen gewissen Höhepunkt, dann kehrt sie um, nimmt von Neuem zu, nimmt wieder ab u. s. f., ohne sich irgend einer festen Grenze zu nähern, wie die von Berthelot aufgeführten Volume der von Kalilauge nicht absorbirbaren Gase (CO und O) der analysirten Gemische zei-

Chemisches  
Gleichgewicht  
von Kohlen-  
stoff, Wasser-  
stoff und  
Sauerstoff.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 202. — (2) Compt. rend. LXVIII, 1035 u. 1107; Instit. 1869, 147, 157; Ann. chim. phys. [4] XVIII, 178; Bull. soc. chim. [2] XIII, 99; im Ausz. Instit. 1869, 147 u. 157; Zeitschr. Chem. 1869, 362.

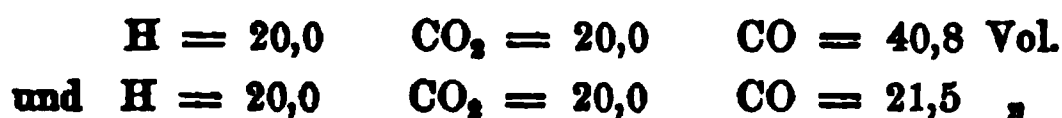
Chemisches  
Gleichgewicht  
von Kohlen-  
stoff, Wasser-  
stoff und  
Sauerstoff.

gen. Auch die äußersten Grenzen, zwischen welchen die Zersetzung schwankt, zeigen nichts Constantes. Von der nach Buff und Hofmann (1) bei der Wiedervereinigung erfolgenden Explosion hat Berthelot nichts beobachten können, möglicherweise finde sie aber statt, wenn man noch schwächere Funken anwende. Ein Gemenge von 2 Vol. Kohlenoxyd und 1 Vol. Sauerstoff explodire nicht mehr wenn beigemengte Kohlensäure mehr als 60 bis 65 pC. des ganzen Volums ausmache; doch schwanke die Grenze etwas je nach der Intensität der Funken. Ferner wurden die Angaben von Dalton bestätigt gefunden, daß ein Gemisch von CO und O nicht mehr explodire, wenn dasselbe weniger als  $\frac{1}{5}$  und mehr als  $\frac{14}{15}$  seines Volums Kohlenoxyd enthalte. Die Grenzen hängen etwas von der Intensität des Funkens ab und außerdem ist bei demselben Gemenge die Verbrennung bald vollständig, bald mehr oder weniger unvollständig. Die Zersetzung der Kohlensäure wird durch die Gegenwart von viel Sauerstoff oder Kohlenoxyd ganz verhindert. Gemenge von 16,6 CO<sub>2</sub> mit 83,4 O oder von 13,0 CO<sub>2</sub> mit 87,0 CO enthielten, nachdem eine Stunde lang Funken hindurchgeschlagen waren, noch genau dieselbe Menge Kohlensäure. Die Zersetzung des *Wasserdampfs* zeigt dieselben allgemeinen Charaktere wie die der Kohlensäure. Sie nähert sich keiner festen Grenze. Die Gegenwart eines Ueberschusses von Wasserdampf verhindert die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff. Unter dem fortgesetzten Einfluß der Funken verwandelt sich eine kleine Menge von Wasserstoff und von Sauerstoff bei Gegenwart eines großen Ueberschusses des anderen Gases vollständig in Wasser. Was das *Gleichgewicht zwischen Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff* anlangt, so hat Berthelot (2) die Reaction zwischen Wasserstoff und

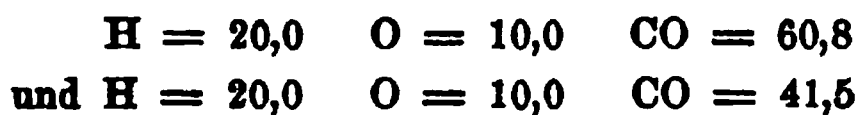
(1) Jahresber. f. 1860, 28. — (2) Ann. chim. phys. [4] IX, 420; vgl. auch Jahresber. f. 1866, 507.

Kohlenoxyd schon früher untersucht. Es entstehen dabei Acetylen, Wasser und Kohlensäure. Bei Gegenwart einer ansehnlichen Menge von Wasserdampf oder Kohlensäure entstehe jedoch kein Acetylen, wodurch die Verhältnisse sehr vereinfacht werden. Damit keine Condensation des Wassers stattfinde, wurde die Reaction ausgeführt in Röhren, die durch einen Dampfstrom auf 100° erhitzt wurden. Es wurden die beiden Gemenge

Chemisches Gleichgewicht von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.



genommen. Diese haben eine den beiden explosiven Gemengen



äquivalente Zusammensetzung. Nachdem eine halbe Stunde electrische Funken durch diese Gasgemenge hindurchgegangen waren, hatte sich in beiden Fällen genau die Hälfte der Kohlensäure zersetzt unter Bildung eines dem nicht zersetzten Gase gleichen Volums Wasserdampf. Das durch den Einfluss einer Reihe von Funken bewirkte Gleichgewicht ist demnach dasselbe, welches nach den Versuchen von Bunsen (1) in einem äquivalenten Gemenge durch plötzliche Explosion hervorgebracht wird.

Alex. Müller (2) vermuthet nach den Aenderungen der Farbenintensität von Eisenchloridlösungen beim Verdünnen mit Wasser, Salzsäure, Salmiak, Salmiak und Salzsäure, Chlornatrium, bei Temperaturerhöhung, mit dem Alter der Lösung, daß Eisenchlorid in seinen Lösungen einer chemischen Veränderung anheimfällt. Beim Versetzen mit Essigsäure zeigte diese nur ungefähr  $\frac{1}{10}$  der Energie der Salzsäure. Da nach früheren unter ähnlichen Bedingungen ausgeführten Versuchen ungefähr 5 Atome

Ärthrit in Eisenchloridlösungen.

(1) Jahresber. f. 1867, 39. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 173; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 434.

Affinität in  
Eisenchlorid-  
lösungen.

Essigsäure 1 Atom Schwefelsäure aus der Verbindung mit Eisenoxyd auszutreiben vermöchten, so müsse man schließen, daß Salzsäure bei mittlerer Temperatur und in Lösungen, in welchen sie eine geringe Tension hat, eine fast doppelt so starke Säure sei als Schwefelsäure. Zu ähnlichen Schlüssen führen nach Müller noch anderweitige von Demselben angeführte Thatsachen, wie z. B. die kräftigere Einwirkung der (verdünnten) Salzsäure auf Cellulose, Stärke und Zucker. — Gelegentlich einer früheren ausführlicheren Mittheilung einschlägiger Untersuchungen glaubt Müller (1) folgende Sätze aufstellen zu dürfen als Errungenschaften für die Affinitätslehre. Für den Bestand des neutralen Ferridacetats  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \bar{\text{A}}_3$  in wässriger Lösung bedarf es der Gegenwart einer bedeutenden Menge freier Essigsäure, und letztere muß um so reichlicher vorhanden sein, je mehr Salze zugegen sind, welche durch Bildung saurer Salze Säure zu binden vermögen, z. B. Alkaliacetate und -sulfate. Entgegen der gewöhnlichen Annahme (nach dem Berthollet'schen Gesetze) tauscht in stark essigsaurer Lösung das Ferridacetat nicht oder doch kaum merkbar seine Säure mit den Sulfaten des Kalium, Natrium, Ammonium und Magnesium; eben so wenig mit den Chlortürnen des Natrium, Ammonium, Baryum und Calcium oder dem Nitrat des Ammonium. Dagegen entzieht das in Essigsäure gelöste Eisenoxyd den stärkeren Basen (trotz deren Ueberschuß) die bei gewöhnlicher Temperatur schwächere Phosphorsäure zu einem kleineren oder größeren Theile, sich mit ihr zu einer basischen Verbindung vereinigend, welche allmählig aus der sauren Lösung ausfällt. Eine in Lösungen stattgefundene Störung des Affinitätsgleichgewichts kommt um so langsamer zum Austrag, je weniger energisch die reagirenden Verwandtschaftsgrößen sind.

(1) J. p. Chem. CVI, 321.

P. Kremers (1) stellt Betrachtungen an über die Affinität des Wassers zu den unzerlegbaren Körpern, indem Er sich dabei auf das von Ihm (2) beschriebene Körpernetz bezieht.

Affinität des  
Wassers zu  
den unzerleg-  
baren Körpern.

H. L. Buff (3) hat vom Standpunkt der Theorie der wechselnden Valenz Bemerkungen zur Affinitätslehre gemacht. Die öfters gebrauchte Ausdrucksweise, Kohlenoxyd und Stickoxyd seien unvollständig gesättigte, mit Lücken behaftete Verbindungen, gebe zu, daß in diesen Körpern der Kohlenstoff nicht mit 4 und der Stickstoff nicht mit 3 Affinitäten wirksam angenommen werden könne, suche daneben aber die Annahme absoluter Werthigkeit bei diesen Elementen durch Unklarheit zu retten. Die Lehre von der absoluten Werthigkeit lasse sich als ein Rest der starren Typen, einer eben erst überwundenen Anschauungsweise, betrachten. Im Kampfe mit dieser neuen Lehre sei die ältere vom Wechsel in der Valenz, deren erste Anfänge man dem Gründer der atomistischen Lehre John Dalton verdanke, zur gröfseren Klarheit entwickelt worden, und zur Bezeichnung der veränderlichen Gröfse der Affinität sei der Ausdruck Wechsel in der Valenz eingeführt worden. Wir halten es für überflüssig, auf eine Kritik der Buff'schen Ansichten einzugehen, und beschränken uns darauf, als fernerer Anhaltspunkt zur Beurtheilung, mit welchem Recht Buff der Lehre von der constanten Valenz „Unklarheit“ vorwirft, dagegen die Lehre des Wechsels der Valenz als „zur gröfseren Klarheit entwickelt“ bezeichnet, noch folgende Stelle aus Buff's Bemerkungen mitzutheilen, welche, nach der ausnahmsweise zum grofsen Theil gesperrten Schrift zu urtheilen, zugleich den Schwerpunkt der Gedanken Buff's über Affinität darstellt: „Nach der Auffassungsweise der chemischen Affinität von den Anhän-

Affinität.

(1) Pogg. Ann. CXXXVI, 128. — (2) Jahresber. f. 1863, 13. —  
(3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 142.

**Affinität** gern der wechselnden Valenz ist die chemische Affinität nur eine Form der Kraft, welche vielfach als Bewegung erkannt wird, und sie ist, wie alle diese Bewegungsarten, veränderlich. Veränderung in der Menge der chemisch thätigen inneren Arbeit dürfte dann aber auch wohl Veränderung in der chemischen Qualität der Atome bedingen. Vielleicht finden wir, wenn wir das tiefe Geheimniss des Wesens der chemischen Affinität erkennen, daß sie eine, je nach der Anzahl der thätigen Verwandtschaftseinheiten mehr oder weniger gehemmte Bewegung der Atome ist.“

**Verbindung von Gasen bei relativ niedrigen Temperaturen.**

Gautier.(1) hat Verbindungen von Gasen untersucht, welche sich bei Temperaturen vollziehen, die niedriger sind als diejenige, bei der die Verbindung unter Explosion stattfindet. Gemische von Wasserstoff und Sauerstoff lieferten beim Erhitzen unter Rothgluth Gemenge von Wasserdampf und unverbundenen Wasserstoff und Sauerstoff, mit verschiedenem Procentgehalt an Wasser je nach der Temperatur. Gemenge von Chlor und Wasserstoff, die bei Abschluß des Lichts im Oelbade auf 190°, 250°, 320° erhitzt werden, verhielten sich entsprechend, und begann die Bildung der Chlorwasserstoffsäure schon bei 190°.

**Einfluß chemisch reiner Oberflächen.**

Ch. Tomlinson hat fernere Mittheilungen gemacht sowohl über Catharismus oder den Einfluß chemisch reiner Oberflächen (2), als auch über die Functionen eines Nucleus in Rücksicht auf Gas-, Salz- und Dampfösungen (3). Die früheren Berichte (4) mögen genügen, um über die besprochenen Gegenstände Aufschluß zu geben.

**Contactwirkungen.**

Dubrunfaut (5) hat unter dem Titel: Untersuchungen über Contactwirkungen, die Resultate mitgetheilt, welche

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 715. — (2) Chem. News XIX, 128, woselbst auch der Inhalt einer in der Chemical society stattgehabten Discussion über den betreffenden Gegenstand angegeben ist. — (3) Chem. News XIX, 267; Pharm. J. Trans. [2] X, 716. — (4) Jahresber. f. 1867, 91; f. 1868, 43 bis 45. — (5) Compt. rend. LXIX, 1199; Instit. 1869, 395.

Er bezüglich der Abhängigkeit der durch das Rotationsvermögen erschlossenen umgewandelten Zuckermengen von der Art, von der Menge der angewandten Säure und von der Dauer der Einwirkung bei derselben Temperatur erhalten haben will. Da sich dieselben mehrfach gegenseitig ausschließen, so darf deren Aufführung füglich unterbleiben.

Contact-  
wirkungen.

L. Cailletet (1) hat Versuche angestellt über den Einfluß des Drucks auf chemische Vorgänge (2). Der angewandte Apparat war folgendermaßen zusammengesetzt. Eine starke hydraulische Pumpe war in Verbindung mit einem gusseisernen Behälter. An diesen war ein kupfernes Capillarrohr von beliebiger Länge angefügt, das an ein am einen Ende geschlossenes Glasrohr, an die eigentliche Versuchsröhre angeschraubt werden konnte, welche sich wegen der Biegsamkeit der Kupferröhre beliebig handhaben ließ. Um während der ganzen Dauer des Versuchs den durch die hydraulische Presse ausgeübten Druck unverändert zu erhalten, war der gusseiserne Behälter verbunden mit einem zweiten ebenfalls gusseisernen hohlen Cylinder mit beweglichem Kolben an einer verticalen Stange. Durch Anbringen von Gewichten an dem freien Ende dieser Stange läßt sich der durch die Pumpe ausgeübte Druck feststellen bei bekanntem Querschnitt des Kolbens, und durch die Bewegung des letzteren werden zugleich, etwa durch bei sehr starkem Druck statthabende Flüssigkeitsverluste eintretende, Druckschwankungen ausgeglichen.

Einfluß des  
Drucks auf  
chemische  
Vorgänge.

Bringt man eine Zinkplatte und Salzsäure in die Glasröhre des Apparats, so bemerkt man, daß die schnelle Wasserstoffentwicklung sich verlangsamt in dem Maße als der Druck wirkt und daß häufig die Einwirkung ganz

(1) Compt. rend. LXVIII, 395; Instit. 1869, 56; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 190; Anzeige in Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 76. —

(2) Vgl. die früheren Jahresber. mittels der Einzelregister oder Generalregister bei: Druck, Einfluß auf u. s. w.

Einfluss des  
Drucks auf  
chemische  
Vorgänge.

aufhört. Durch Wägung der Zinkplatte vor und nach der Einwirkung der sauren Flüssigkeit ergaben sich folgende Verluste : an freier Luft 10,0 ; unter einem Druck von 60 Atmosphären 4,7 ; unter einem Druck von 120 Atmosphären 0,1. Für einen Krystall von kohlens. Kalk ergab sich das Verhältniß der von Salpetersäure in gleichen Zeiten bei 150 Atmosphären und an freier Luft aufgelösten Mengen wie 1 : 11,09. Diese Verlangsamung der chemischen Wirkung ist eine allgemeine Erscheinung ; unter hohem Druck üben auch die stärksten Säuren nur eine verschwindend kleine Wirkung aus auf Eisen , Zinn , Aluminium, Schwefeleisen. Die Zersetzung des Wassers durch die electrische Säule wird gleichfalls durch Druck gehemmt. Indem man nämlich die Glasröhre in ein Voltameter umwandelte, in welchem die Platindrähte mit Röhren von der Form der Probecylinder überstülpt waren, bemerkte man, daß die an freier Luft reichlich stattfindende Gasentwicklung bei hinreichendem Druck vollständig aufhört, obwohl die Abweichung der Magnetnadel einer in den Strom eingeschalteten Bussole nicht beeinflusst wurde durch ein Steigen des Drucks von 0,76<sup>m</sup> auf 150 Atmosphären. — Schließt man in eine Glasröhre Natriumamalgam und Wasser ein, so verschwindet die Oxydation des Natriums nach Maßgabe des durch die Anhäufung von Wasserstoff entwickelten Drucks ; beim Oeffnen der Röhre nach einigen Tagen erscheint die Gasentwicklung wieder. Eine gleiche Menge Amalgam, welche an freier Luft der Einwirkung des Wassers ausgesetzt war, hatte in kurzer Zeit jede Spur von Alkalimetall verloren. — Die durch Druck so stark verlangsamte chemische Einwirkung kommt zu neuer Thätigkeit durch Temperaturerhöhung. Ein Zinkblech hatte sich in einer Röhre mit verdünnter Schwefelsäure das einermal bei 0°, das anderemal bei 50° befunden, wonach die gesammelten Gasmengen sich verhielten wie 1 : 2,8.

Der hiernach naheliegenden Vermuthung, daß die an freier Luft vor sich gehenden Zersetzungserscheinungen



im luftleeren Raum eine grössere Intensität annehmen würden, entsprachen die Versuchsergebnisse. Die von Säuren gelösten Substanzmengen sind weniger beträchtlich an der Luft als in einem luftleeren Gefäß: das Verhältniß ist für in Salzsäure eingetauchtes Aluminium 1 : 1,68; für Zink in Schwefelsäure 1 : 1,53; für kohlens. Kalk in Salpetersäure 1 : 2,51.

Einfluß des  
Drucks auf  
chemische  
Vorgänge.

Berthelot (1) spricht unter Bezugnahme auf die Arbeit von Cailletet seine Ansichten aus über den Einfluß des Drucks auf chemische Vorgänge. Er erwähnt einen von ihm vor 12 Jahren angestellten Versuch, wonach in einer geschlossenen Röhre die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Zink sich nahezu vollendete bei einem schließlichen Druck von 180 Atmosphären, welcher die Widerstandsfähigkeit der nach einigen Stunden unter heftiger Explosion zersprungenen Röhre bezeichnete; woraus hervorgehe, daß der Druck an und für sich die Einwirkung der Säuren auf Zink nicht hindere. Es seien secundäre Ursachen, welche die Wasserstoffentwicklung verlangsamen, wie die locale Sättigung der die Zinkoberfläche berührenden Säure, welche durch die langsam vor sich gehende Diffusion der Flüssigkeit erst aufgehoben werden müsse; außerdem scheine der Wasserstoff zunächst eine auf der Zinkoberfläche haftende Schichte zu bilden. Die Einwirkung der Säuren auf Metalle bestimme sich dagegen durch das Vorzeichen und die GröÙe der Wärmeentwicklung bei der betreffenden Reaction. Allerdings könne der Druck auf chemische Vorgänge anderer Art Einfluß haben, indem dadurch z. B. bei der Möglichkeit reciproker, vom Druck an sich unabhängiger Umsetzungen ein gasförmiges Umsetzungsproduct in Berührung erhalten werde mit flüssigen oder festen Umsetzungsproducten. Auch die Dissociation

(1) Compt. rend. LXVIII, 536; Instit. 1869, 81; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 191.

Einfluss des  
Drucks auf  
chemische  
Vorgänge.

und das bewegliche Gleichgewicht bei der Aetherbildung könne vom Druck abhängen.

Cailletet (1) erwidert, daß Er zuerst eine handliche und gefahrlose Vorrichtung angewandt habe, welche es gestatte die chemischen Einwirkungen bei bestimmtem Druck und bestimmter Temperatur zu untersuchen und daß Seine auf die von Ihm aufrecht erhaltenen Thatsachen sich gründenden Schlußfolgerungen unabhängig seien von jeder der näher aufgeführten Hypothesen. Er weist noch besonders darauf hin, daß Berthelot's Schlußfolgerung auf die Widerstandsfähigkeit des zu dem erwähnten Versuche benutzten Glasrohrs jedenfalls ungerechtfertigt sei. Berthelot (2) hält hierauf Seine große Uebung im Anfertigen sehr widerstandsfähiger Glasröhren entgegen und bemerkt, daß nach Versuchen von Gmelin auch die Zersetzung des kohlens. Kalks durch Salzsäure zwar verlangsamt, aber nicht aufgehoben werde.

Einfluss des  
Drucks auf  
die Bildung  
des Diphenyl-  
amins.

De Laire und Girard (3) theilen folgende Versuchsergebnisse mit : 1) Druckzunahme begünstigt nicht die Bildung des Diphenylamins (4) und die erhaltenen Mengen dieser Substanz sind keineswegs der Dauer der Operation proportional. 2) Temperaturerhöhung vergrößert die Erzeugung des Diphenylamins. 3) Druckzunahme hebt in gewissen Grenzen diesen günstigen Einfluss der Temperaturerhöhung auf.

Einfluss des  
Drucks auf  
die Einwirkung  
zwischen Kohlen-  
stoff und  
Wasserstoff.

Berthelot (5) hat mit Wasserstoff gemischtes Acetylen (6) der Einwirkung des electrischen Funkens unter

(1) Compt rend. LXVIII, 723; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 368. — (2) Compt. rend. LXVIII, 780. — (3) Compt. rend. LXVII, 825; Bull. soc. chim. [2] XII, 345; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 368. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1866, 431. — (5) Compt. rend. LXVIII, 810; Ann. chim. phys. [4] XVIII, 196; Instit. 1869, 130; Bull. soc. chim. [2] XI, 458; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 367; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 162; Chem. News XXI, 4. — (6) Vgl. auch Berthelot, Jahresber. f. 1862, 438.

verschiedenem Druck ausgesetzt, bis die alle Stunden untersuchte Mischung in drei aufeinander folgenden Versuchen sich unverändert zeigte und folgende Ergebnisse erhalten :

Einfluß des  
Drucks auf  
die Einwirkung  
zwischen Kohlen-  
stoff und  
Wasserstoff.

Druck :        3,46<sup>m</sup>    0,76        0,42    0,41    0,31    0,23    0,18    0,10

Acetylen in

100 Vol. : 11,9    12,0-12,5    11,9    12,0    6,5    3,5    3,1    3,1.

Indem also der Druck sich continuirlich ändert, wechselt das Gleichgewicht zwischen Acetylen, Kohlenstoff und Wasserstoff sprungweise und stehen die Volume von Acetylen im Verhältniß von  $1 : \frac{1}{2} : \frac{1}{4}$ .

G. Quincke (1) hat Versuche angestellt über die Entfernung, in welcher die Molecularkräfte der Capillarität noch wirksam sind. Bekanntlich erklärt man die Erscheinungen der Capillarität aus der Wirkung von Molecularkräften, die nur in unmerklicher Entfernung wirksam sind. Indessen folgt aus den Versuchen von Simon (2), Bède (3), Wertheim (4) und Wilhelmy (5) ein verschiedener Werth der Capillarconstante derselben Flüssigkeit, je nach der Krümmung der benetzten festen Wand, an welcher die Erhebung der Flüssigkeit beobachtet wurde. Es scheint dies nur aus der Annahme erklärt werden zu können, daß die größte Entfernung, in welcher die Molecularkräfte noch wirksam sind oder der s. g. Radius der Wirkungssphäre nicht unmerklich klein ist. Nimmt man selbst mit den drei zuletzt erwähnten Beobachtern und mit Plateau (6) an, daß eine Flüssigkeitsschicht von veränderlicher Dicke an der Wand haftet und daß an dieser erst die eigentliche Erhebung der Flüssigkeit stattfindet, so muß doch auch diese adsorbirte Flüssigkeitsschicht als von Molecularkräften getragen angesehen werden. Diese Molecularkräfte werden dann wieder von der Krümmung der adsorbirenden Ober-

Wirkungs-  
sphäre der  
Molecular-  
kräfte der  
Capillarität.

(1) Pogg. Ann. CXXXVII, 402; im Ausz. Ann. chim. phys. [4] XVIII, 499. — (2) Jahresber. f. 1851, 2. — (3) Jahresber. f. 1852, 2. — (4) Jahresber. über die Fortschritte der Physik von Fr. Zamminer f. 1857, 5. — (5) Pogg. Ann. CXIX, 199. — (6) Jahresber. f. 1852, 3.

Wirkungs-  
sphäre der  
Molecular-  
kräfte der  
Capillarität.

fläche abhängen. Plateau (1) hat, soviel Quincke bekannt, zuerst die Gröfse  $l$  zu bestimmen gesucht, indem l annahm, daß eine dünne Flüssigkeitslamelle nicht bestehen kann, sobald ihre Dicke kleiner als  $2l$  wird. der That würde die Spannung einer freien Flüssigkeitsoberfläche kleiner werden, wenn weniger Massentheile auf die Oberflächenschicht wirken und diese mit geringe Kraft nach dem Inneren der Flüssigkeit hinziehen. Nim man an, daß die Dichtigkeit der Oberflächenschicht einer Flüssigkeit continuirlich von Aussen nach Innen zunimmt, so muß die Spannung einer Flüssigkeitslamelle kleiner werden, sobald auf jede ihrer beiden Oberflächen weniger Flüssigkeitstheilchen wirken als in einer dicken Flüssigkeitsschicht, sobald also innerhalb des Abstandes  $l$  von der freien Flüssigkeitsoberfläche sich weniger Masse befindet. Dies würde der Fall sein, sobald die Flüssigkeitslamelle dünner als  $2l$  wird. In diesem Falle werden die dicken Theile der Flüssigkeitslamelle mit gröfserer capillarer Spannung die dünneren Theile der Lamelle zu sich ziehen und zersprengen. Plateau findet, daß eine Flüssigkeitslamelle noch möglich ist, die das Blaufarbene der Ordnung der Newton'schen Ringe reflectirt. Der Brechungsexponent der Flüssigkeit war 1,377, die Dicke solcher Lamelle  $= 0,0001135^{\text{mm}}$  und die Gröfse  $0,0000567^{\text{mm}}$ . Leidenfrost (2) bestimmte den gröfsten Durchmesser einer Blase zu der sich eine bestimmte Menge Seifenwasser (1 Th. Seife + 8 Th. Wasser) noch auflöste. Er fand, daß  $\frac{1}{4}$  Gran  $= 15,224^{\text{mm}}$  eine Blase von 1 Zoll  $= 26,154^{\text{mm}}$  Radius gab. Danach wäre die kleinste mögliche Lamellendicke  $0,001772^{\text{mm}}$  und  $l < 0,001$ . Mach (3), dessen theoretische Ansichten übrigens von

(1) Recherches expérimentales etc. 5. sér. Mém. d. Brux. t. 2 p. 44, 1861. Vgl. auch 2. sér. Mém. de Brux. t. XVI, p. 35, 1861.  
(2) Leidenfrost, de aquae communis nonnullis qualitatibus tractatus Duisburgi ad Rhenum 1756, p. 63 bis 118. — (3) Wien. Acad. Ber. 1862, XLVI (2. Abth.), 125 bis 134.

eben ausgesprochenen abweichen, bestimmte durch Wägung die größtmögliche Lamellendicke bei Wasserglas zu  $0,142^{\text{mm}}$ , bei Colophonium zu  $0,027^{\text{mm}}$ . Die erwähnte Methode, den Werth von  $l$  zu bestimmen, hat, abgesehen von den theoretischen Schwierigkeiten, den Uebelstand, daß die kleinstmögliche Lamellendicke sehr leicht zu groß gefunden werden kann, und in der That weichen die eben angeführten Werthe sehr bedeutend von einander ab. Der Beobachtungsmethode wegen scheint die von Plateau angegebene Zahl  $l = 0,0000567^{\text{mm}}$  das größte Vertrauen zu verdienen. Quincke hat daher einen anderen Weg eingeschlagen, der die GröÙe  $l$  direct zu bestimmen erlaubt. Derselbe überzog nämlich die reine homogene Oberfläche einer Glasplatte mit einer keilförmigen Schicht einer anderen Substanz, deren Dicke an der Schneide des Keiles sehr dünn ist und dann allmählig zunimmt. Bringt man auf diese keilförmige Schicht eine dieselbe nicht benetzende Flüssigkeit, so wird der Randwinkel, unter dem das letzte Element der Flüssigkeitsoberfläche die feste Wand schneidet, von der Anziehung der Theilchen der festen Wand und der Flüssigkeit abhängen und erst bei einer Dicke der keilförmigen Schicht constant werden, wo diese Dicke  $> l$ , d. h.  $>$  als der Radius der Wirkungssphäre ist. Für kleinere Dicken muß noch die unterliegende Glasplatte auf die Flüssigkeitstheilchen wirken und den Randwinkel modificiren. Die von Quincke nach verschiedenen von Ihm näher beschriebenen Methoden, den Randwinkel einer Flüssigkeit gegen eine feste Wand zu ermitteln, ausgeführten Bestimmungen geben die größte Entfernung in der die betreffenden Molecularkräfte noch wirksam waren, oder den Radius der Wirkungssphäre

Wirkungssphäre der Molecularkräfte der Capillarität.

- $l > 0,0000542^{\text{mm}}$  für Wasser, Silber, Glas;
- $= 0,0000483$  für Quecksilber, Schwefelsilber, Glas;
- $= 0,000059$  für Quecksilber, Jodsilber, Glas;
- $< 0,000080$  für Quecksilber, Collodium, Glas.

Wirkungs-  
sphäre der  
Molecular-  
kräfte der  
Capillarität.

Der Radius der Wirkungssphäre beträgt hiernach 50 Milliontel-Millimeter, etwa ein Zehntel einer mittleren Lichtwellenlänge, oder mehr, eine Entfernung bedeutend gröfser, als Quincke beim Beginn Seiner Versuche erwartete, und als auch, wie Er meint, nach unserer bisherigen Kenntnifs der Capillaritätserscheinungen zu erwarten war. Es ist nach Quincke anzunehmen, dafs auch andere Molecularkräfte, wie diejenigen, welche Elasticität und optische Eigenschaften der Körper bedingen, in ähnlicher Weise noch in endlicher Entfernung wirksam sind, und dürfte dieser Umstand die jetzt herrschenden theoretischen Ansichten über dieselben erheblich modificiren.

Capillaritäts-  
erscheinun-  
gen.

A. v. Obermayer (1) hat Versuche über einige Capillarerscheinungen angestellt, deren Ergebnisse in Folgendem zusammengefafst sind. In Uebereinstimmung mit dem von Frankenheim und Sondhaus bei 0° gefundenen Werthe des Products aus Plattenentfernung in die Steighöhe, der Constanten  $a^2 = 15,37$  steigt das Wasser zwischen parallelen Glasplatten mit genügender Genauigkeit halb so hoch als in Röhrchen, deren Durchmesser gleich der Plattenentfernung ist. Das Aufsteigen des Wassers ist nur möglich, wenn die Platten auf das Vollkommenste benetzt werden, wozu sie mit einer dünnen Wasserschicht überzogen und auch im Stande sein müssen diese dünne Wasserschicht einige Zeit fest zu halten, welche Eigenschaft das wohlgereinigte Glas erst dann zu gewinnen scheint, wenn es bereits einige Tage unter Wasser gelegen ist, und welche demselben sehr bald verloren geht, wenn es der atmosphärischen Luft ausgesetzt ist und die Wasserschicht verdampfen kann. Das während des Versuchs beobachtete Sinken hängt mit dem allmäligen Verschwinden der erwähnten Wasserschicht zusammen. Die Ursache, warum viele Versuche mit Platten zu kleine Steighöhen

(1) Wien. Acad. Ber. LIX, 207; im Ausz. Instit. 1869, 144.

geben, mag wohl auch darin liegen, daß die Platten nicht genügend vorbereitet waren, um jene dünne Wasserschicht festhalten zu können. Die Benetzung ist dann eine sehr unvollkommene und das erwähnte Sinken des gehobenen Niveaus tritt nicht ein. Für Terpentinöl fand Obermayer das  $a^2$  bei Platten genügend übereinstimmend mit jenem für Röhrchen. Es nimmt aber dieser Werth mit dem Wachsen des Röhrchendurchmessers ab.

Capillaritäts-  
erscheinun-  
gen.

G. Quincke (1) hat Seine (2) Versuche über Capillaritätsconstanten geschmolzener Körper fortgesetzt und zunächst die Stoffe, welche Er nicht in chemisch reinem Zustande hatte untersuchen können oder welche eine Abweichung von dem früher (3) erwähnten Gesetze zeigten, sowie eine Reihe anderer Körper nach einer zweiten Methode untersucht, die vor der früheren ersten Methode den wesentlichen Vorzug hat, daß bei ihr die geschmolzenen Salze nur möglichst wenig mit den Flammengasen in Berührung kommen und die capillare Oberfläche von chemisch fast unveränderter Substanz gebildet wurde. Gießt man nämlich die in einem Platintiegel geschmolzene Substanz auf eine horizontale Unterlage von Platin oder Porcellan aus, so bildet sich im Allgemeinen ein Tropfen, dessen obere Fläche horizontal ist. Wie Quincke nun näher nachweist, giebt die in Millimetern gemessene verticale Entfernung  $K - k$  dieser oberen Tropfenfläche von dem verticalen Element der Meridiancurve in das Quadrat erhoben die von Ihm specifische Cohäsion genannte Constante  $a^2$ , aus der man durch Multiplication mit dem halben specifischen Gewicht die Capillar-Constante  $\alpha$  (die Oberflächenspannung) oder die Laplace'sche Gröfse  $\frac{H}{2}$  erhält. Diese Beziehung ist vollkommen unabhängig von der Natur der Unterlage, auf die der Tropfen ausgegossen worden ist.

Capillaritäts-  
constanten  
geschmolze-  
ner Körper.

(1) Pogg. Ann. CXXXVIII, 141. — (2) Jahresber. f. 1868, 16. — (3) Jahresber. f. 1868, 21.

Capillaritäts-  
constanten  
geschmolze-  
ner Körper.

Es wurden meistens die besagten Entfernungen vermittelt einer Millimetertheilung auf einem verticalen Spiegelstreifen gemessen an 6 bis 12 verschiedenen Stellen der Peripherie eines Tropfens und daraus das Mittel genommen; die benutzten Zahlen sind ferner das Mittel aus den Messungen an mehreren Tropfen, die selten um mehr als  $0,1^{\text{mm}}$  von einander abweichen. In der folgenden Tabelle bedeutet ferner  $\sigma_0$  das spec. Gew. für die Temperatur  $0^\circ$ ,  $\sigma$  das spec. Gew. für den Schmelzpunkt, welches wie früher mit \* bezeichnet ist, wo es nicht direct beobachtet, sondern nur angenommen oder berechnet wurde.

Substanz	Schmelzpunkt	$\sigma_0$	$\sigma$	$\frac{\text{mgr}}{a}$	$\frac{\square^{\text{mm}}}{a^2}$	$\frac{\text{mm}}{a}$
Gold . . . .	1200 <sup>0</sup>	18,002	17,099*	131,5	15,39	3,923
Gufseisen . . . (Kupferhammer)	1200		7,5*	101,7	27,14	(5,21)
Gufseisen . . . (Carlshütte)			7,5*	96,81	25,81	(5,08)
Silber . . . .	1000	10,621	10,002*	79,75	15,94	3,993
Kupfer . . . .	1090	8,95	8,2*	59,2	14,44	3,8

In der weiter folgenden Tabelle sind die Messungen an Salzen zusammengestellt, die in einem bedeckten Platintiegel geschmolzen, und sobald sie geschmolzen waren auf starke horizontale Platinbleche ausgegossen wurden. Das spec. Gew.  $\sigma$  wurde durch den Gewichtsverlust bestimmt, den eine  $1,8^{\text{gr}}$  schwere, vor dem Knallgasgebläse geschmolzene Platinkugel in Wasser oder in der betreffenden geschmolzenen Substanz zeigte; diese Bestimmungen sind alle zu klein, da die Temperatur zu hoch war. Unter  $\sigma_0$  steht das spec. Gew., welches andere Beobachter für das betreffende Salz bei gewöhnlicher Temperatur gefunden haben. Ferner sind noch die Beobachtungen an einigen Zuckerarten und Fetten beigelegt.



## Capillaritätsconstanten geschmolzener Körper :

Capillaritäts-  
constanten  
geschmolze-  
ner Körper.

Substanz	Schmelz- punkt	$\sigma_0$	$\sigma$	$K-k$ $= a$	$a^2$	$\alpha$
				mm	$\frac{1}{4}$ mm	mgr
Kohlens. Lithion		2,111	1,787	4,17	17,39	15,54
„ Natron		2,509	2,041	4,03	16,24	16,58
„ Kali		2,267	2	3,85	14,82	14,82
Schwefels. Natron		2,66	2,104	4,2	17,64	18,56
„ Kali		2,66	2,1*	3,99	15,92	16,73
Salpeters. Natron		2,26	1,878	2,92	8,55	8,03
„ Kali		2,087	1,702	2,89	8,35	7,11
Chlor-Lithium		1,998	1,515	2,92	8,53	6,46
„ Natrium		2,16	1,612	2,90	8,41	6,78
„ Kalium		1,995	1,612	2,96	8,76	7,06
„ Calcium		2,205	2,120	3,08	9,49	10,07
„ Strontium		2,960	2,770	2,86	8,18	11,33
„ Baryum		3,851	3,700*	2,88	8,29	15,34
„ Silber		5,55	5,3*	2,86	8,18	21,68
Brom-Natrium		3,079	2,448	2,02	4,08	5,00
„ Kalium		2,415	2,199	2,12	4,49	4,93
„ Silber		6,425	6,2*	2	4	12,4
Jod-Kalium		3,076	2,497	2,20	4,84	6,04
Robrzucker	160°	1,606	1,6*	2,92	8,53	6,82
Traubenzucker		1,39	1,3*	3	9	5,85
Pectinzucker	160	?		3,03	9,18	
Wallrath	44		0,842	2,81	7,89	3,32
Paraffin	54		0,776	2,85	8,14	3,16

Quincke faßt die Hauptergebnisse Seiner Untersuchungen in folgenden Bemerkungen zusammen. Die nach der zweiten Methode angestellten Messungen bestätigen das früher aufgestellte Gesetz, daß alle geschmolzenen Substanzen bei einer ihrem Schmelzpunkte naheliegenden Temperatur spezifische Cohäsionen zeigen, die sich nahe wie die Zahlen 1, 2 u. s. w. verhalten. Die früher gefundenen Abweichungen von diesem Gesetz erklären sich sehr einfach durch eine Zersetzung der geschmolzenen Substanz an der Oberfläche. Geschmolzene Substanzen von ähnlicher chemischer Zusammensetzung haben dieselbe spezifische Cohäsion  $a^2$  bei einer Temperatur, die ihrem Schmelzpunkt möglichst nahe liegt. Wasser, kohlen. und schwefels. (wahrscheinlich auch phosphors.) Salze zeigen in geschmolzenem Zustande doppelt so große spezifische Cohäsion wie Quecksilber; salpeters. Salze, Chlormetalle, Zuckerarten

Capillaritäts-  
constanzen  
geschmolze-  
ner Körper.

und Fette dieselbe; Brom- und Jodmetalle halb so große spezifische Cohäsion wie Quecksilber. Von Metallen haben Blei, Wismuth, Antimon dieselbe spezifische Cohäsion wie Quecksilber; Platin, Gold, Silber, Cadmium, Zinn, Kupfer doppelt so große, Zink (Eisen, Palladium) dreimal so große, Natrium sechsmal so große spezifische Cohäsion als Quecksilber. — Nach mit Borsäure (1) in der oxydirenden Löthrohrflamme nach der ersten Methode wiederholten Versuchen glaubt Quincke jetzt auch diesen Körper der Quecksilbergruppe zuzählen zu dürfen.

Capillarität  
von Chlor-,  
Brom- und  
Jodmetallen.

C. Alph. Valson (2) hat, von der Voraussetzung ausgehend, daß die relative Steighöhe verschiedener Körper in Capillarröhren ein Maß sei für die moleculare Thätigkeit, Lösungen von Chlor-, Brom- und Jodmetallen untersucht, welche in derselben Wassermenge dieselbe Menge von Metall und dieselbe Atomzahl von Chlor, Brom und Jod enthielten.

Wassermenge = 20 <sup>cc</sup> Temperatur = 25°		Wassermenge = 40 <sup>cc</sup> Temperatur = 27°	
Salzgewicht	Steighöhe in einer Röhre von 1 <sup>mm</sup> Durchmesser	Salzgewicht	Steighöhe in einer Röhre von 1 <sup>mm</sup> Durchmesser
KCl = 7,45 <sup>gr</sup>	27,57 <sup>mm</sup>	CdCl = 9,12 <sup>gr</sup>	25,87 <sup>mm</sup>
KBr = 11,91	24,41	CdBr = 13,57	23,70
KJ = 16,51	22,04	CdJ = 18,17	22,22

Die für die Bromsalze gefundenen Zahlen liegen also in der Mitte zwischen denen der entsprechenden Chlor- und Jodsalze. Schreibt man die Verschiedenheit der beobachteten Steighöhen einzig und allein der gegenseitigen Substitution von Chlor, Brom und Jod zu, so würden, da die

(1) Vgl. Jahresber. f. 1868, 21. — (2) Compt. rend. LXIX, 1140; im Ausz. J. pr. Chem. CVIII, 310; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 713.

Steighöhe des flüssigen Broms bis  $20^{\circ}$  in einer Röhre von  $1^{\text{mm}}$  Durchmesser  $= 5,5^{\text{mm}}$  ist, unter denselben Umständen die Steighöhen der drei in flüssigem Zustande vorausgesetzten Elemente Chlor, Brom und Jod ausgedrückt sein durch die Zahlen  $6^{\text{mm}} : 5,5^{\text{mm}} : 5^{\text{mm}}$ . — Valsen glaubt die Vergleichung der Steighöhen zur Prüfung auf die Reinheit verschiedener Körper empfehlen zu können. Er hatte z. B. ein Bromcadmium von zweifelhafter Reinheit. Die Steighöhe desselben, anstatt in der Mitte zwischen der des Chlor- und Jodsalzes zu liegen, näherte sich bedeutend der des Chlorsalzes. Die Analyse ergab einen beträchtlichen Chlorgehalt. — Valsen zeigt sodann, daß auch hinsichtlich der Äquivalentgewichte (1), Dampfdichten (1), Wärmeentwicklung bei der Verbindung mit Wasserstoff die das Brom betreffenden Zahlen unverkennbar in der Mitte liegen zwischen denen für Chlor und Jod.

Capillarität  
von Chlor-,  
Brom- und  
Jodmetallen.

Indem J. Ch. d'Almeida (2) für die bekannte Tatsache, daß in einer Flüssigkeit von einer glatten Fläche aus sich langsam große Gasblasen und von einer unebenen Fläche aus sich schnell kleine Gasblasen entwickeln, die ebenfalls bekannte Erklärung wiederholt, daß im ersteren Falle den oben an der Fläche sich bildenden Gastheilchen mehr Berührungspunkte geboten sind, sie deshalb fester anhaften und sich zu größeren Blasen sammeln können, weist Er noch besonders darauf hin, daß bei unebenen Flächen Gasblasen, die sich in den Vertiefungen gebildet haben, also gleichfalls viele Berührungspunkte besitzen, dennoch sich rasch entbinden müssen, weil die entsprechend den Abständen der Erhabenheiten der Fläche nach oben sich erweiternden Blasen hier einen größeren, unten aber einen kleineren Krümmungshalbmesser haben, daher ein Ueberdruck von unten nach oben stattfindet. Dem entsprechend hat Derselbe die Beobachtung gemacht, daß wenn man

Capillarwirkungen bei  
Gasentbindungen.

(1) Bekanntlich und nur annähernd. — (2) Compt. rend. LXVIII, 533.

Capillarwir-  
kungen bei  
Gasentbin-  
dungen.

eine Zink- und eine Glasplatte von denselben Dimensionen unter einem kleinen Winkel aneinander befestigt und mit der gemeinsamen Kante nach oben und der Oeffnung nach unten in verdünnte Schwefelsäure bringt, die Wasserstoffblasen von der Kante aus nach der Oeffnung herabsteigen und in jeder anderen Lage der Vorrichtung sich stets von der Kante entfernen. Auch den Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit auf den Grad der durch eine mehr oder weniger schnelle Gasentwicklung bedingten Polarisation der Electroden erwähnt Almeida unter Anführung einiger besonders beständiger electrischer Säulen.

Ausbreitung  
der Flüssig-  
keiten auf  
einander.

R. Lütge (1) hat Untersuchungen ausgeführt über die Ausbreitung der Flüssigkeiten auf einander, deren Ergebnisse Derselbe in Folgendem zusammenfasst : 1) Wenn sich ein Tropfen einer Flüssigkeit auf der Oberfläche einer anderen ausbreitet, so findet nie eine Ausbreitung der letzteren Flüssigkeit auf der Oberfläche der ersteren statt. 2) Je zwei Flüssigkeiten, welche der Bedingung genügen, dass ihre gegenseitige Adhäsion grösser ist als die Cohäsion derjenigen von ihnen, bei welcher diese die kleinere ist, stehen in der Beziehung zu einander, dass sich ein Tropfen der Flüssigkeit von geringerer Cohäsion auf der Oberfläche der anderen ausbreitet. 3) Ein Tropfen der letzteren dagegen behält, auf die Oberfläche der anderen gebracht, Tropfenform bei und überzieht sich mit einer dünnen Schicht der ersten Flüssigkeit. 4) Sämmtliche Flüssigkeiten, welche der oben angegebenen Bedingung über die Grösse der Adhäsion genügen, lassen sich daher in eine Reihe ordnen, in welcher jede vorhergehende Flüssigkeit sich auf jeder folgenden ausbreitet, nie umgekehrt. 5) Diese Reihe ist dieselbe wie diejenige, die man erhält, wenn man dieselben Flüssigkeiten nach der Grösse ihrer

(1) Pogg. Ann. CXXXVII, 362; im Ausz. Phil. Mag. [4] XXXVIII, 468; N. Arch. ph. nat. XXXVI, 47; Ann. chim. phys. [4] XVIII, 500.

Capillaritätsconstanten ( $\frac{G}{2 r r} = \frac{H}{2} = \frac{a_2}{2}$  s  $g = T = \alpha$ ) ord-  
net, die kleinste Constante voran, wie dieß in folgender  
Tabelle geschehen ist :

Ausbreitung  
der Flüssig-  
keiten auf  
einander.

Schwefeläther . . . . .	1,89	Frankenheim
Essigäther . . . . .	2,292	
Alkohol . . . . .	2,496	
Benzin . . . . .	2,78	
Terpentinöl . . . . .	2,78	
Plateau'sche Seifenlösung	2,8	Plateau
Essigsäure . . . . .	2,884	Bède
Mohnöl . . . . .	3,05	Guthrie
Schwefelkohlenstoff . . . . .	3,31	
Kalilösung . . . . .	—	
Glycerin . . . . .	4	Plateau
Salpetersäure . . . . .	6,026	Frankenheim
Schwefelsäure . . . . .	6,623	
Salzsäure . . . . .	7,026	
Ammoniak . . . . .	—	
Kupfervitriol . . . . .	—	
Wasser . . . . .	7,58	Frankenheim
Salmiaklösung . . . . .	—	
Eisenchloridlösung . . . . .	—	

6) Die Erscheinung der Ausbreitung tritt um so deutlicher ein, je geringer die Mischbarkeit zweier Flüssigkeiten und je größer der Unterschied ihrer Cohäsionen ist. 7) Man kann die Ausbreitung einer Flüssigkeit auf ihrer eigenen Oberfläche herbeiführen, wenn man einen Tropfen von höherer Temperatur auf die Oberfläche der übrigen Flüssigkeit von niedrigerer Temperatur bringt. 8) Es ist um so schwieriger die Oberfläche einer Flüssigkeit rein zu erhalten, je größer die Cohäsion derselben ist.

G. Van der Mensbrugghe (1) bemerkt bezüglich der von Lütge gegebenen Erklärung für die Verbreitung der Flüssigkeiten auf einander durch die Verschiedenheit der oberflächlichen Spannungen, daß Er genau dieselbe Theorie in einer der Academie von Brüssel mitgetheilten

Ueber die  
oberflächliche  
Spannung der  
Flüssigkeiten.

(1) Pogg. Ann. CXXXVIII, 323.

Ueber die  
oberflächliche  
Spannung der  
Flüssigkeiten.

Abhandlung (1) auseinandergesetzt und durch zahlreiche Versuche bestätigt habe. In dieser Abhandlung leite Er vom allgemeinen Satze der oberflächlichen Spannung der Flüssigkeiten verschiedene Folgerungen ab, welche sofort über die Wirkungen eines festen Körpers oder einer Flüssigkeit auf die naheliegende Oberfläche einer anderen Flüssigkeit Aufschluß geben, sowie auch über die Bewegungen, welche stattfinden, wenn man mit dieser Oberfläche ein Theilchen eines festen Körpers oder einen Tropfen derselben gewärmten Flüssigkeit oder einer zweiten Flüssigkeit in Berührung setzt. Also sei es Ihm leicht gewesen, nicht nur die Ausbreitung der Flüssigkeiten auf einander zu erklären, sondern auch die durch die Campher- oder Aetherdämpfe auf der Oberfläche des destillirten Wassers erzeugten Centrifugalströme, die so merkwürdigen Bewegungen des Camphers und einiger anderen Substanzen auf reinem Wasser, die scheinbare Abstossung des Wassers und des Alkohols oder des Aethers, die Substitution einer Seifenblase und Eiweißlösungsblase u. s. w. Van der Mensbrughe theilt hierauf noch einige Versuche über denselben Gegenstand mit.

Bewegungen  
des Camphers  
auf der Wasser-  
oberfläche.

Nach einer Ueberschau der seit zwei Jahrhunderten veröffentlichten Arbeiten über die Bewegungen des Camphers auf der Oberfläche des Wassers führt Tomlinson (2) eigene weitere (3) Beobachtungen über diesen Gegenstand an unter Bezugnahme auf die vorerwähnte Schrift von Van der Mensbrughe, in welcher Er eine genügende Lösung der fraglichen und vieler anderen Erscheinungen findet.

(1) Sur la tension superficielle des liquidités considérés au point de vue de certains mouvements observés à leur surface. Vgl. Instit. 1869, 325; im Ausz. durch den Verfasser Ann. chim. phys. [4] XX, 121 bis 135. — (2) Phil. Mag. [4] XXXVIII, 409. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1868, 45.

C. J. Woodward (1) macht die Tomlinson'schen (2) Cohäsionsfiguren in durch Zeichnung erläuteter Weise für Vorlesungen auf einem Schirm sichtbar. Im Anschluß hieran führt C. Tomlinson (3) einige für die sichere Erzeugung solcher Figuren zu beobachtenden Bedingungen auf.

Cohäsions-  
figuren von  
Flüssig-  
keiten.

Amaury und Descamps (4) haben nach dem von Ihnen in Gemeinschaft mit Jamin früher (5) beschriebenen Verfahren folgende Zusammendrückungscoefficienten für den Druck von 1 Atmosphäre aus Versuchen abgeleitet, bei denen der Druck von 1 bis 10 Atmosphären schwankte :

Zusammen-  
drückbarkeit  
von Flüssig-  
keiten.

Destillirtes Wasser	bei 15°	0,0000457
Alkohol . . . . .	„ 0	0,0000835
„ . . . . .	„ 15	0,0000911
Aether . . . . .	„ 0	0,000109
„ . . . . .	„ 14	0,000128
Schwefelkohlenstoff	„ 14	0,0000635
Quecksilber . . . . .	„ 15	0,00000187
Chlorkaliumlösung : auf 1000 Wasser	0	Chlorkalium 0,0000457
„ „ „ „	50	„ 0,0000419
„ „ „ „	100	„ 0,0000388
„ „ „ „	150	„ 0,0000356
„ „ „ „	200	„ 0,0000318
„ „ „ „	250	„ 0,0000332
„ „ „ „	300	„ 0,0000306.

Mit Ausnahme des für Quecksilber gefundenen Coefficienten stimmen diejenigen für die Flüssigkeiten von bedeutend größerer Zusammendrückbarkeit mit den Zahlen von Grassi (6) überein. Amaury und Descamps haben ferner die Zusammendrückung für Wasser, Alkohol und Aether bei sehr schwachen, das Spannungsmaximum dieser Flüssigkeiten nur um 1<sup>cm</sup> übersteigenden Drucken

(1) Chem. News XIX, 21. — (2) Jahresber. f. 1864, 4. — (3) Chem. News XIX, 45. — (4) Compt. rend. LXVIII, 1564; Phil. Mag. [4] XXXVIII, 164. — (5) Jahresber. f. 1868, 9. — (6) Jahresber. f. 1850, 85.

genau gemessen, aber keine Aenderung des Werths des Zusammendrückungscoëfficienten erkannt.

Specifische  
Gewichte und  
Contraction  
der Verbin-  
dungen des  
Alkohols mit  
Wasser.

D. M e n d e l e j e f f (1) hat umfassende Untersuchungen ausgeführt über spec. Gew. und Contraction der Mischungen des Alkohols mit Wasser. Derselbe spricht eingangs die Vermuthung aus, daß das atomistische Grundgesetz auch für die unbestimmten Verbindungen einige Geltung habe und hat durch Seine Untersuchung erfahren wollen, ob die noch nicht streng bewiesene Ansicht von dem Zusammenfallen des Maximums der Contraction mit Atomenverhältnissen richtig sei, in welchem Falle diese Gesetzmäßigkeit zur Grundlage dienen könnte für die Auffindung der Gesetze, nach welchen die unbestimmten chemischen Verbindungen stattfinden. M e n d e l e j e f f theilt Seine Abhandlung in fünf Abschnitte. Der erste handelt von der Contraction der Mischungen und den darüber existirenden Beobachtungen; der zweite von der Bestimmung des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten und giebt zugleich die Beschreibung und Zeichnung. des angewandten Apparats nebst der Bestimmung der Constanten desselben, und erörtert, in welcher Weise die auf Wasser bei der grössten Dichte bezogenen Beobachtungen corrigirt wurden in Bezug auf die Ausdehnung des Glases, die Ungenauigkeit der Thermometer, die Veränderungen des Volums der Flüssigkeit, die Höhe des Meniscus, die Ungenauigkeit der Wage und der Gewichte und auf den luftleeren Raum. Der dritte Abschnitt handelt von der Darstellung des absoluten Alkohols, der vierte von dem Maximum der Contraction bei Mischungen von Alkohol und Wasser und liefert das Ergebniss, man dürfe annehmen, daß für Temperaturen von  $0^{\circ}$  bis  $30^{\circ}$  das Maximum der Contraction der Formel  $C_2H_5\Theta + 3 H_2\Theta$  entspreche. Der fünfte Abschnitt handelt von der Veränderung der spec. Gew. bei Mischungen von Wasser und Alkohol und stellt zugleich

(1) Pogg. Ann. CXXXVIII, 103 bis 141, 230 bis 279.



den Gehalt des normalen Alkohols von Gilpin fest für Benutzung von Dessen umfangreichen Beobachtungen. Trotz aller Versuche gelang es Mendelejeff eben so wenig wie Seinen Vorgängern, das Gesetz für die Veränderung der spec. Gew. mit dem Procentgehalt an Alkohol zu finden. Aus den Beobachtungen hat Mendelejeff folgende spec. Gew. abgeleitet :

Specifische Gewichte und Contraction der Verbindungen des Alkohols mit Wasser.

Gewichtsproc. absoluten Alkohols	Specifisches Gewicht bezogen auf Wasser von 4° = 100000			
	bei 0°	bei 10°	bei 20°	bei 30°
0	99988	99975	99831	99579
5	99135	99113	98945	98680
10	98493	98409	98195	97892
15	97995	97816	97527	97142
20	97566	97263	96877	96413
25	97115	96672	96185	95628
30	96540	95998	95403	94751
35	95784	95174	94514	93813
40	94939	94255	93511	92787
45	93977	93254	92493	91710
50	92940	92182	91400	90577
55	91848	91074	90275	89456
60	90742	89944	89129	88304
65	89595	88790	87961	87125
70	88420	87613	86781	85925
75	87245	86427	85580	84719
80	86035	85215	84366	83483
85	84789	83967	83115	82232
90	83482	82665	81801	80918
95	82119	81291	80433	79553
100	80625	79788	78945	78096

W. F. Gintl (1) benutzt als Pyknometer ein kleines Pyknometer. möglichst leichtes cylindrisches Glasgefäß mit ebenem Boden, dessen Mündung verschließbar ist durch ein gut aufgeschliffenes rundes undurchbohrtes Glasplättchen, das aufgedrückt wird mittelst einer Schraube an einer das Pyknometer umfassenden, einem Steigbügel nicht unähnlichen Vorrichtung aus vergoldetem Messingblech. Letztere

(1) Polyt. J. CXCIV, 42; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 122; Zeitschr. Chem. 1870, 92.

wird mitgewogen und bezweckt möglichste Vermeidung jedweder Temperaturerhöhung, z. B. beim Reinigen des Gefäßes von anhängender Flüssigkeit, und sicheren Verschluss (1).

Aräometer  
nach  
Beaumé.

Baudin (2) hat in Hinsicht auf das Beaumé'sche Aräometer bei wiederholten Bestimmungen das absolute spec. Gew. einer Lösung von 15 Th. reinem gut getrocknetem Chlornatrium in 85 Th. destillirtem Wasser bei 15° gefunden zu 1,111. Nach Demselben hat Francoeur gefunden 1,109; Soubeiran 1,116; Gerlach 1,114; Coulier 1,110725; die Arbeit des Letzteren könne als die vollständigste Untersuchung über diesen Gegenstand betrachtet werden. Baudin hat gemäß der Zahl 1,111 die Beaumé'sche Scale hergestellt und giebt folgende vergleichende Zusammenstellung :

Grade Beaumé	D i c h t e		
	Francoeur	Baudin	Soubeiran
0	1000	1000,0	1000
5	1034	1034,4	1036
10	1070	1071,3	1075
15	1109	1111,0	1116
20	1151	1153,8	1161
25	1196	1200,0	1210
30	1245	1249,9	1262
35	1299	1304,2	1320
40	1357	1363,5	1383
45	1420	1428,4	1453
50	1490	1500,0	1530
55	1567	1578,9	1615
60	1652	1666,6	1711
65	1747	1764,6	1819
70	1853	1875,0	1942

(1) Bei der äußerst geringen Zusammendrückbarkeit von Flüssigkeiten ist der Verschluss nur insofern sicher, als wirklich keine Temperaturerhöhung eintritt. Ferner unterschätzt Gintl nach Seinen einleitenden Bemerkungen offenbar die Genauigkeit und Bequemlichkeit bei Anwendung von Pyknometern, wo die Größe des Volums durch Auffüllen bis zu einer Marke bestimmt wird. A. N. — (2) Compt. rend. LXVIII, 932.

J. G. Macvicar (1) stellt theoretische Betrachtungen über das spec. Gew. von Flüssigkeiten und festen Körpern an, wonach Er a priori das spec. Gew. des Schwefels und der genau gekannten Verbindungen desselben mit Wasserstoff und Sauerstoff ableitet.

Spec. Gewicht  
von Flüssig-  
keiten und  
festen Kör-  
pern.

F. W. Clarke (2) nennt den Quotienten des Gewichts eines gegebenen Volums einer Flüssigkeit bei 0° durch das Gewicht eines gleichen Volums ihres Dampfes bei 0° das Dampfvolume der Flüssigkeit, indem derselbe die Zahl der bei 0° von der Volumeinheit der Flüssigkeit gebildeten Dampfvolume ausdrücke. Wenn auch nur wenige Flüssigkeiten bei 0° Dampf bildeten und deshalb diese Dampfvolume eingebildete Größen seien, so führe trotzdem die Vergleichung derselben zu „außerordentlich interessanten Ergebnissen.“ Wir können dem nicht beipflichten, weil wir einestheils in der die Erkenntniß trübenden und feinere Unterschiede verwischenden Verschleierung längst erkannter Beziehungen einen Fortschritt nicht zu erblicken vermögen und anderentheils entschieden dagegen Einspruch erheben müssen, aus den in angedeuteter Weise erzielten Aehnlichkeiten — deren eigentliche Bedeutung Clarke selbst nicht mehr zu erkennen scheint und auf welche wir hier nicht näher eingehen können — weit tragende Schlüsse zu ziehen, wie dies Clarke für die Atomvolume der Elemente thut, deren von Kopp gegebene der Erfahrung entsprechende Werthe Clarke durch die seinigen auf unsicheren Umwegen erlangten zu ersetzen vorschlägt, ganz abgesehen davon, daß es Clarke nicht darauf ankommt für letztere Mittelwerthe von Zahlen zu nehmen, die mitunter um 35 pC. von einander abstehen.

Atomvolume  
von Flüssig-  
keiten und  
Elementen.

Berthelot und Jungfleisch (3) haben Untersuchungen über die Theilung eines Körpers zwischen zwei Lösungs-

Theilung der  
Körper zwi-  
schen zwei  
Lösungs-  
mitteln.

(1) Chem. News XX, 61. — (2) Sill. Am. J. [2] XLVII, 180, 308; im Ausg. Zeitschr. Chem. 1869, 292, 359; Bull. soc. chim. [2] XIII, 772. — (3) Compt. rend. LXIX, 338; Instit. 1869, 273; Vierteljahrschr.

Theilung der  
Körper zwi-  
schen zwei  
Lösungs-  
mitteln.

mitteln ausgeführt, im Allgemeinen in der Art, daß der betreffende Körper in einer der beiden Flüssigkeiten gelöst, dann ein bestimmtes Volum des andern Lösungsmittels hinzugesetzt und das Ganze anhaltend stark geschüttelt wurde, wobei die Gefäße mit Hülfe eines Wasserbades auf einer constanten Temperatur erhalten wurden. Von Zeit zu Zeit wurde die Menge des in einer Flüssigkeit enthaltenen Körpers bestimmt, bis constante Ergebnisse erhalten wurden, was manchmal 1 bis 2 Stunden dauerte, worauf die in jeder Flüssigkeit gelöste Menge des Körpers bestimmt wurde. Wird ein Körper gleichzeitig mit zwei Lösungsmitteln zusammengebracht, von denen er sich in jedem für sich lösen kann, so theilt er sich immer zwischen den beiden Lösungsmitteln nach einem einfachen Verhältniß, wie groß auch immer seine Löslichkeit in einem der Lösungsmittel und der Ueberschuß des Volums dieses Lösungsmittels sein mag. Die von einem gleichen Volum der beiden Flüssigkeiten gelösten Mengen stehen unter sich in einem constanten Verhältniß, welches Berthelot und Jungfleisch als *Theilungscoefficient* bezeichnen. Derselbe ist unabhängig von dem relativen Volum der beiden Lösungsmittel, aber abhängig von der Concentration und Temperatur.

### *Einfluß der Temperatur :*

Gewicht der Bernsteinsäure in 10 <sup>cc</sup> der			
	wässrigen Lösung	ätherischen Lösung	Theilungscoefficient
{ Bei 15°	0,376	0,060	6,2
{ „ 0	0,376	0,078	4,9
{ „ 15	0,106	0,019	5,5
{ „ 0	0,098	0,019	5,0

pr. Pharm. XIX, 258 aus J. pharm. [4] X, 161; Bull. soc. chim. [2] XIII, 303; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 556; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 555.

*Einfluss der Concentration :*Theilung der  
Körper zwi-  
schen zwei  
Lösungs-  
mitteln.

Bernsteinsäure, Wasser und Aether, bei 15°

in Wasser (p)	in Aether	Theilungscoefficient c
0,486	0,073	6,6
0,420	0,067	6,3
0,365	0,061	6,0
0,236	0,041	5,7
0,121	0,022	5,4
0,070	0,013	5,2
0,024	"	5,2

$$c = 5,1 + 3 p.$$

Benzoësäure, Wasser und Aether, bei 10°.

Gewicht der Benzoësäure  
in 10<sup>cc</sup> der

wässer. Lösung	ätherischen Lösung	Theilungscoefficient
0,00304 (p)	0,277	1 : 91
0,00258	0,227	1 : 88
0,00150	0,119	1 : 80
0,00110	0,078	1 : 71

$$\frac{1}{c} = 63 + 100 p.$$

Oxalsäure, Wasser und Aether, gegen 11°.

wässer. Lös. (p)	äther. Lös.	Theilungscoefficient c
0,473	0,052	9,0
0,436	0,046	9,5
0,304	0,031	9,8
0,203	0,0205	9,9

$$c = 10,5 - 3,8 p.$$

Aepfelsäure, Wasser und Aether, gegen 18°.

Gewicht der Aepfelsäure in 10<sup>cc</sup>

der wässerigen Lösung (p)

	Theilungscoefficient c
4,1	26
2,2	36
1,0	40
0,35	47

$$c = 49 - 5,6 p.$$

Weinsäure, Wasser und Aether, gegen 20°.

p = 5,26	2,60	1,00	0,4
c = 91	96	120	130.

Theilung der  
Körper zwi-  
schen zwei  
Lösungs-  
mitteln.

Essigsäure, Wasser und Aether, gegen 18°.

p =	2,0	1,0	0,8	0,1
c =	1,2	1,4	1,8	2,3.

Das Studium der Aepfelsäure, Weinsäure und Essigsäure zeigt, daß der Coëfficient bei sehr leicht löslichen Körpern rascher mit der Concentration sich ändert, als bei weniger löslichen. Diese Verschiedenheit rührt daher, daß concentrirte Lösungen von Weinsäure oder Essigsäure den Aether in anderem Verhältniß auflösen als verdünnte Lösungen und deshalb die wirklichen Lösungsmittel nicht vergleichbar sind. — Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure werden nur wenn sie concentrirt sind von Aether in merklicher Menge gelöst, sind ihre wässerigen Lösungen verdünnt, so sind die von Aether aufgenommenen Mengen nicht mehr genau bestimmbar.

Ammoniak, Aether und Wasser, gegen 17°.

p =	0,71	0,52	0,27
c =	83	100	135.

Brom, Wasser und Schwefelkohlenstoff.

p in 10 <sup>cc</sup> Wasser	p' in 10 <sup>cc</sup> CS <sub>2</sub>	c
0,176	10,2	1 : 58
0,030	2,46	1 : 82
0,020	1,55	1 : 78
0,0011	0,09	1 : 80

Jod, Wasser und Schwefelkohlenstoff, bei 18°.

p in 10 <sup>cc</sup> Wasser	p' in 10 <sup>cc</sup> CS <sub>2</sub>	c
0,0041	1,74	1 : 420
0,0032	1,29	1 : 400
0,0016	0,66	1 : 410
0,0010	0,41	1 : 410
0,00017	0,076	1 : 440

Nach Berthelot (1) erklärt sich die Unabhängigkeit des Theilungscoëfficienten von den relativen Volumen der beiden, zwei verschiedene Schichten bildenden Lösungs-

(1) Compt. rend. LXIX, 404; J. pharm. [4] XI, 97; Bull. soc. chim. [2] XIII, 307.

mittel dadurch, daß das an der Berührungsfläche nothwendig eintretende Gleichgewicht durch Zusatz eines beliebigen Volums derselben Flüssigkeit von demselben Gehalt an gelöster Substanz nicht gestört werden kann. Nach Anstellung einiger theoretischen Betrachtungen über die Aenderung des Theilungscoefficienten mit der Concentration weist Berthelot an mitgetheilten Beispielen nach, daß der Theilungscoefficient selbst für sehr concentrirte und mit einem Ueberschuß des zu lösenden Körpers dargestellte Flüssigkeiten nicht zusammenfällt mit dem Verhältniß der Löslichkeiten in beiden Lösungsmitteln. Daß dies nicht der Fall sein kann lehrt eine Betrachtung des Verhaltens concentrirter Lösungen solcher Körper, welche bei begrenzter Löslichkeit in dem einen Lösungsmittel sich mit dem anderen in jedem Verhältniß mischen. So ist z. B. für die Lösung von Brom in Wasser und Schwefelkohlenstoff das Verhältniß der gesondert betrachteten Löslichkeiten unendlich, während der Theilungscoefficient endlich bleibt. Nachdem Berthelot noch auf einige Beziehungen zwischen der Zusammensetzung organischer Säuren und dem Theilungscoefficient aufmerksam gemacht hat, stellt Derselbe schließlic den Satz auf, daß zwei gleichzeitig vorhandene Körper sich zwischen zwei Lösungsmitteln gerade so theilen wie wenn jeder allein wirke. Berthelot giebt an, daß Er dieses Gesetz bewahrheitet gefunden habe bei der Einwirkung von Wasser und Aether auf verschiedene Mischungen von Essigsäure und Weinsäure, von Essigsäure und Oxalsäure, von Oxalsäure und Weinsäure; es entspreche dasselbe dem Löslichkeitsgesetz gemischter Gase.

Theilung der  
Körper zwi-  
schen zwei  
Lösungs-  
mitteln.

Berthelot und L. de Saint Martin (1) haben mit

Zustand der  
Salze in ihren  
Lösungen.

(1) Compt. rend. LXIX, 464; Bull. soc. chim. [2] XIII, 311; im Ann. Zeitschr. Chem. 1869, 638; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 357.

Zustand der  
Salze in ihren  
Lösungen.

gen angestellt über den wirklichen Zustand der gelösten sauren Salze und die Theilung einer Basis zwischen verschiedenen Säuren. Kennt man nämlich die Gesetze, nach welchen ein Körper sich zwischen zwei Lösungsmitteln theilt, so läßt sich hieraus zurückschließen auf die Existenz und die Menge eines Körpers in einer gegebenen Flüssigkeit, z. B. in einer wässerigen Lösung. Die von einbasischen Säuren gebildeten sauren Salze existiren nicht in Lösungen. Einer Lösung von Natriumdiacetat entzieht Aether einen Theil der Essigsäure, ohne das alkalische Acetat oder Diacetat. Außerdem ist der Theilungscoefficient genau derselbe wie bei einer Essigsäurelösung von demselben Titer. Dieselben Ereignisse lieferte das Kaliumdibenzoat. Die von einer zweibasischen Säure gebildeten sauren Salze sind zum Theil unzersetzt, zum Theil zersetzt in Lösung. Untersucht wurden Lösungen der Dioxalate von Kalium und Ammonium, des Kaliumditartrates und hauptsächlich der Disuccinate von Kalium und Ammonium, welche letztere Salze löslicher in Wasser sind als die vorhergehenden und eine in Aether löslichere Säure enthalten. Alle diese Salze sind eben so unlöslich in Aether als die entsprechenden neutralen Salze. Die zersetzte Menge wächst langsam und continuirlich mit der Verdünnung. Sie ändert sich ebenfalls continuirlich mit dem Verhältniß zwischen neutralem Salz und überschüssiger Säure in der Art, daß die Beständigkeit des sauren Salzes zunimmt durch die Gegenwart sowohl überschüssigen neutralen Salzes als auch überschüssiger freier Säure, und zwar ist in letzterem Falle die Zunahme der Beständigkeit eine raschere. Um die Theilung der Säuren zwischen derselben Base zu ermitteln, wurde zu der wässerigen Lösung eines neutralen Salzes einer Säure, welche von Aether in beträchtlicher Menge ihrer wässerigen Lösung entzogen wird, eine andere Säure gesetzt, deren Theilungscoefficient sehr verschieden von dem der ersteren Säure ist. Hierauf wurde mit Aether geschüttelt und der Endzustand der beiden Flüssigkeiten



bestimmt. Gleichzeitig wurden in derselben Weise zwei andere Flüssigkeiten von demselben Säuretiter behandelt, von denen aber jede nur eine der beiden Säuren enthielt. Die gelösten essigsauren Alkalien wurden ganz oder merklich zersetzt von Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure und selbst von Weinsäure. Ammoniak trennte nicht die gelösten Verbindungen von Natron oder Kali mit Essigsäure und Oxalsäure. Dagegen zersetzt die Oxalsäure einen Theil des gelösten Chlornatriums.

Zustand der  
Salze in ihren  
Lösungen.

Ch. Tomlinson (1) wurde durch die Untersuchung der aus verschiedenen concentrirten Lösungen von Natriumsulfat unter verschiedenen Umständen sich ausscheidenden Krystalle in Seiner Ansicht bestärkt, daß das Salz mit 10 Atomen Wasser beim Uebergang in Lösung sämtliches Krystallwasser an das Lösungsmittel abgebe.

Constitution  
des Natrium-  
sulfats in Lö-  
sung.

A. E. Nordenskjöld (2) stellt insbesondere für diejenigen Salze, welche schon bei einer niedrigeren Temperatur wasserfrei auskrystallisiren, und solche, welche, soweit man urtheilen könne, innerhalb der betrachteten Temperaturgrenzen die gleiche Menge Krystallwasser enthalten, Folgendes als allgemeines Gesetz auf: Die Veränderung, welche eine veränderte Temperatur in der Fähigkeit des Wassers ein Salz aufzulösen bewirkt, ist fast ganz umgekehrt proportional der zuvor aufgelösten Salzmenge  $S$ , und in Folge dessen sind die Auflösungscurven der Salze fast genau logarithmische krumme Linien von der Formel  $\text{Log } S = a + bt$ . Wird in diese Formel eine neue Constante eingeführt, indem man setzt  $\text{Log } S = a + bt + ct^2$ , so erhält man Zahlen, welche wenigstens zwischen  $0^\circ$  und  $100^\circ$  vollständig mit den Beobachtungen übereinstimmen. Diejenigen Salze, deren theils von Ihm theils von Gay-Lussac und G. Lindström für verschiedene Tempera-

Einfluß der  
Temperatur  
auf die Lös-  
lichkeit der  
Salze in  
Wasser.

(1) Chem. News XX, 277. — (2) Pogg. Ann. CXXXVI, 309; im Ausz. Ann. chim. phys. [4] XVII, 479.

turen beobachtete Löslichkeiten mit den berechneten verglichen wurden, sind : salpetersaures Natron, salpetersaures Kali, salpetersaurer Baryt, chlorsaures Kali, Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorammonium, Chlorbaryum.

Löslichkeit  
von Jod in  
Wasser und  
wässerigem  
Jodkalium.

L. Dossios und W. Weith (1) fanden, daß völlig gereinigtes Wasser von chlorfreiem Jod nach heftigem Schütteln und eintägigem Stehenlassen bei 6,3° durchschnittlich 0,01519173<sup>gr</sup> in 1000<sup>cc</sup> aufgenommen hatte (Gay-Lussac fand 0,01428), und daß die allmälige Erhöhung des Jodgehalts bei längerem Stehenlassen mit überschüssigem Jod durch die Bildung von Jodwasserstoff bedingt ist. Bezüglich der Löslichkeit von chlor- und bromfreiem Jod in wässerigen Lösungen von reinem Jodkalium bei 7° bis 7,3° wurden die in nachfolgender Tabelle verzeichneten Ergebnisse erhalten :

Spec. Gewicht bei 7,9°	P r o c e n t e	
	Jodkalium	Jod
1,0234	1,802	1,173
1,0433	3,159	2,303
1,0668	4,628	3,643
1,0881	5,935	4,778
1,1112	7,201	6,037
1,1382	8,663	7,368
1,1637	10,036	8,877
1,1893	11,034	9,949
1,2110	11,893	11,182
1,2293	12,643	12,060

Ferner wurde nachgewiesen, daß beim Zusammentreffen von Bleiacetat mit Jodlösungen zunächst das Jodkalium unter Bildung von Jodblei zersetzt wird. Dem Jod wird das Lösungsmittel entzogen und es scheidet sich gleichzeitig

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 379 aus Naturf. Ges. zu Zürich, 1868, 258; J. pharm. [4] XI, 94.

mit dem Jodblei ab. Dafs die Niederschläge annähernd dasselbe Verhältnifs zwischen Metall und Jod zeigen müssen wie die Lösung, aus der sie entstanden, versteht sich bei der geringen Löslichkeit des Jods von selbst. Lösungsmittel entziehen den Niederschlägen nach und nach das Jod. Damit ist die Meinung Piffard's (1) widerlegt, dafs mehrfach Jodkalium in Lösung sei.

Von A. H. Pearson (2) liegt eine annäherungsweise Bestimmung der Löslichkeit von salpetersaurem Baryt, Chlorbaryum, überchlorsaurem und chlorsaurem Kali in verschiedenen Lösungen anderer Körper vor :

Lösungsmittel	bei gewöhnlicher Temperatur				bei 100°	
	Zahl der CC., erforderlich um zu lösen 1 <sup>sr</sup> :					
	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	BaCl <sub>2</sub>	KClO <sub>4</sub>	KClO <sub>3</sub>	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	KClO <sub>4</sub>
Wasser . . . . .	13,33	4,00	22,0	29,50	4,67	4,00
Ammoniak (stark) <sup>1)</sup>	14,67	5,00	29,6	35,50	5,67	—
„ (schwach) <sup>2)</sup>	16,50	5,33	30,4	39,00	—	—
Salpetersäure (verd.) <sup>3)</sup>	unlös.	—	22,4	30,50	—	5,00
Salzsäure (verd.) <sup>4)</sup> . .	28,00	5,33	30,4	33,00	—	—
Essigsäure <sup>5)</sup> . . . . .	29,00	8,00	45,2	48,00	—	—
Bismiak <sup>6)</sup> . . . . .	13,67	6,00	25,6	31,50	4,67	6,00
Salpeters. Ammoniak <sup>7)</sup>	24,00	—	16,0	18,00	—	4,00
Essig. Ammoniak <sup>7)</sup> . .	17,33	6,00	24,4	34,00	4,33	6,00
Essig. Natron <sup>8)</sup> . . . .	14,67	6,67	25,6	32,50	5,33	7,00
Essig. Kupfer <sup>9)</sup> . . . .	17,33	6,33	29,2	31,50	6,00	7,00
Rohrzucker <sup>6)</sup> . . . . .	—	—	27,2	33,50	—	—
Traubenzucker <sup>6)</sup> . . . .	18,67	5,67	36,8	36,50	—	—

<sup>1)</sup> Gewöhnliches wässeriges Ammoniak. — <sup>2)</sup> Mischung von 1 Vol. starkem Ammoniak mit 3 Vol. Wasser. — <sup>3)</sup> 1 Vol. concentrirte Säure (39° Beaumé) und 5 Vol. Wasser. — <sup>4)</sup> 1 Vol. gewöhnliche concentrirte Säure und 4 Vol. Wasser. — <sup>5)</sup> 1 Vol. käufliche Säure und 1 Vol. Wasser. — <sup>6)</sup> 1 Th. gelöst in 10 Th. Wasser. — <sup>7)</sup> Schwaches Ammoniak neutralisirt mit Essigsäure von der angegebenen Stärke. — <sup>8)</sup> Käufliche Essigsäure mit kohlens. Natron neutralisirt und mit 4 Vol. Wasser verd. — <sup>9)</sup> Bereitet nach den Angaben von Stolba (Zeitschr. anal. Chem. II, 390).

P. Spence (3) machte die Beobachtung, dafs sich durch Einleiten von Wasserdampf von 100° eine bei etwa

Löslichkeit  
von Salzen in  
Lösungen an-  
derer Körper.

Erhitzen von  
Salzlösungen  
auf ihren  
Siedepunkt  
vermittelt  
Wasser-  
dampf.

(1) Jahresber. f. 1861, 140. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 662. —  
(3) Chem. News XX, 255; Dingl. polyt. J. CXCV, 203.

Erhitzen von  
Salzlösungen  
auf ihren  
Siedepunkt  
vermittels  
Wasser-  
dampfs.

121° siedende Lösung von salpetersaurem Natron auf 121,1° erhitzen liefs und dafs eben so die Endtemperaturen von freie Säure enthaltenden Salzlösungen, welche für technische Zwecke dargestellt waren, genau im Verhältnifs zu ihrem specifischen Gewichte standen und keine Beziehung zu der Temperatur des eingeleiteten Dampfes hatten, welche niemals 100° übersteigt. Da nun mit dem spec. Gewicht der sauren Lösungen der Siedepunkt sich erhöhe, so werde, welchen Siedepunkt eine wässerige Salzlösung auch haben möge, dieselbe durch Dampf von 100° ganz oder nahezu auf ihren Siedepunkt erhitzt werden.

Uebersätti-  
gung, Ueber-  
schmelzung  
und Lösung.

Dubrunfaut (1) hält es für sehr wahrscheinlich, dafs alle löslichen krystallisirbaren oder amorphen Körper in Lösung einen molecularen Zustand annehmen, der verschieden ist von demjenigen, welchen sie in fester Form besitzen. Diese Modification, wie sie sich in der Uebersättigung und dem doppelten Rotationsvermögen der Glycose zeige, würde nur vorübergehend und an den besonderen Zustand der Körper in Lösung vielleicht auch an die Eigenschaften der Lösungsmittel gebunden sein; dieselbe würde aufhören mit dem Verschwinden der besonderen Ursachen oder Kräfte, welche sie hervorgebracht haben. So bewahre die krystallisirte Glycose ihre moleculare Constitution mit dem krystallinischen Zustand, welches auch ihre chemische Constitution sei,  $C_{12}H_{12}O_{12}$  oder  $C_{12}H_{14}O_{14}$ ; aber sobald der Krystall in den flüssigen Zustand übergehe, sei es durch Schmelzung, sei es durch Lösung in irgend einem Lösungsmittel, ändere sich die durch das Rotationsvermögen sich kundgebende moleculare Constitution und werde erst bei der Rückkehr in den festen Zustand wieder angenommen. Auf diese Weise liefsen sich alle bekannten Erscheinungen der Uebersättigung und

(1) Compt. rend. LXVIII, 916, 1218; J. pharm. [4] X, 340; Chem. News XX, 241; Instit. 1869, 133, 178; Bull. soc. chim. [2] XII, 126.

Ueberschmelzung begreifen und erklären durch Aenderungen der physikalischen und chemischen Constitution beim Lösen oder Schmelzen unter dem Einfluß der Wärme und somit der Temperatur. Vor Allem komme hier der krystallinische und amorphe Zustand in Betracht. Es sei nicht mehr zulässig, Uebersättigung und Ueberschmelzung durch die Trägheit der materiellen Molecüle zu erklären.

Uebersättigung, Ueberschmelzung und Lösung.

F. Margueritte (1) weist darauf hin, daß die Hypothesen von Dubrunfaut in Widerspruch stehen mit der Erfahrung, indem krystallisirbarer Zucker in verdünntem Alkohol eine übersättigte Lösung bilden könne und trotzdem dessen optische Eigenschaften unberührt blieben.

Uebersättigung.

Lecoq de Boisbaudran (2) macht mit Bezugnahme auf die beiden Aufsätze von Dubrunfaut Bemerkungen hinsichtlich der Uebersättigung und Lösung. Er ist u. A. der Meinung, daß die Löslichkeit aller Modificationen einer Substanz (und besonders auch des Natriumsulfats) in gleicher Weise normal sei. Dieselbe bestimme sich durch die Menge, welche das Lösungsmittel unter bestimmten physikalischen Bedingungen (Temperatur, Druck u. s. w.) bei Gegenwart eines Ueberschusses des Körpers, und dieses allein, aufnehme. Indem Dubrunfaut die Hypothese verlasse, nach welcher Derselbe ein mit 7 Aeq. Wasser gelöstes Natriumsulfat voraussetzte, stelle Derselbe jetzt dessen Constitution durch das wasserfreie Salz dar. Die gegen die ausschließliche Gegenwart eines Salzes mit 7 Aeq. Wasser erhobenen Einwände behielten aber ihre volle Geltung, wenn man das wasserfreie Salz die gleiche Rolle spielen lasse.

Uebersättigung und Lösung.

Fr. Rüdorff (3) hat die Temperaturerniedrigung ermittelt, welche durch Auflösen einiger Salze in Wasser

Temperaturerniedrigung durch Auflösen von Salzen.

(1) Compt. rend. LXVIII, 1329; J. pharm. [4] X, 353. — (2) Compt. rend. LXVIII, 1052 u. 1329; Instit. 1869, 234; J. pharm. [4] X, 258 u. 426; Bull. soc. chim. [2] XII, 33. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869,

Temperatur-  
erniedrigung  
durch Auf-  
lösen von  
Salzen.

herbeigeführt wird. Da sich bei einer bestimmten Temperatur nur eine bestimmte Salzmenge in Wasser löst, so wird man das Maximum der Temperaturerniedrigung dann erreichen, wenn man Salz und Wasser in dem Verhältniß zusammenbringt, in welchem sie eine bei der zu erzielenden niedrigen Temperatur gerade gesättigte Lösung bilden. Jede dieses Verhältniß überschreitende Menge von Wasser oder Salz wird man unnützer Weise mit abkühlen müssen und daher das Maximum der Temperaturerniedrigung nicht erreichen. Die Zufuhr von Wärme während des Auflösens ist um so geringer, in je kürzerer Zeit die Bildung einer gesättigten Lösung erfolgt. Durch möglichst feine Zerkleinerung des Salzes, Umrühren des Gemisches und einen das Löslichkeitsverhältniß um wenige Gramme überschreitenden Ueberschuß von Salz wird man am sichersten zum Ziele gelangen. Ein geringer Ueberschuß von Salz wirkt weniger merklich auf das Endresultat ein, als wenn man längere Zeit zur völligen Lösung des Salzes gebraucht. Die Versuche wurden in der Weise angestellt, daß das höchst fein pulverisirte Salz und die erforderliche Menge Wasser in dünnwandigen Bechergläsern 12 bis 18 Stunden in einem Zimmer von möglichst constanter Temperatur neben einander aufgestellt wurden. Die Mischung geschah durch Zugießen des Wassers zum Salz und Umrühren mit einem empfindlichen Thermometer. Das Maximum der Temperaturerniedrigung erfolgte in höchstens 1 Minute. Die in folgender Tabelle zusammengestellten Versuchsergebnisse sind die Mittel aus mehreren Versuchen, welche um höchstens  $0,2^{\circ}$  von einander abweichen.

68; Pogg. Ann. CXXXVI, 276; Dingl. pol. J. CXCIV, 57; Zeitschr. Chem. 1869, 346; Chem. Centr. 1869, 222; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] XII, 228; Ann. chim. phys. [4] XVII, 480; N. Arch. ph. nat. XXXV, 37.

	Löslich in 100 Wasser	Gemischt mit 100 Wasser	Die Temperatur sinkt			Temperatur- erniedrigung durch Auf- lösen von Salzen.
			von	bis	um	
Alaun, kryst. . . . .	10	14	+10,8°	+ 9,4°	1,4°	
Chlornatrium . . . . .	35,8	36	12,6	10,1	2,5	
Schwefels. Kali . . . . .	9,9	12	14,7	11,7	3,0	
Phosphors. Natron, kryst.	9,0	14	10,8	7,1	3,7	
Schwefels. Ammon . . . .	72,3	75	13,2	6,8	6,4	
Schwefels. Natron, kryst.	16,8	20	12,5	5,7	6,8	
Schwefels. Magnesia, kryst.	80	85	11,1	3,1	8,0	
Kohlens. Natron, kryst.	30	40	10,7	1,6	9,1	
Salpeters. Kali . . . . .	15,5	16	13,2	3,0	10,2	
Chlorkalium . . . . .	28,6	30	13,2	0,6	12,6	
Kohlens. Ammon . . . . .	25	30	15,3	3,2	12,1	
Essigs. Natron, kryst. . .	80	85	10,7	— 4,7	15,4	
Chlorammonium . . . . .	28,2	30	13,3	— 5,1	18,4	
Salpeters. Natron . . . . .	69	75	13,2	— 5,3	18,5	
Unterschwefligs. Natron, kr.	98	110	10,7	— 8,0	18,7	
Jodkalium . . . . .	120	140	10,8	—11,7	22,5	
Chlorcalcium, kryst. . .	200	250	10,8	—12,4	23,2	
Salpeters. Ammon . . . . .	55	60	13,6	—13,6	27,2	
Schwefelcyanammonium . .	105	133	13,2	—18,0	31,2	
Schwefelcyankalium . . .	130	150	10,8	—23,7	34,5	

Die absoluten Mengen der angewandten Substanzen betrugen zwischen 250 bis 500<sup>er</sup> Wasser mit der entsprechenden Salzmenge. Bei kleineren Mengen ist der Einfluss des Mischgefäßes ein merklicher. Bei Salzen von einer mit der Temperatur bedeutend steigenden Löslichkeit wird man bei einer anderen als der oben angegebenen Anfangstemperatur auch eine andere Abkühlung beobachten. So sank die Temperatur beim Auflösen der entsprechenden Menge Salpeter in Wasser von 23,0° auf 10,2°, also um 12,8°, während bei 13,2° die Temperaturerniedrigung nur 10,2° betrug. Die durch Auflösung eines Salzes in Wasser zu erzielende Temperaturerniedrigung kann nie unter den Gefrierpunkt der betreffenden Salzlösung herabgehen. Es sank die Temperatur beim Mischen von Wasser mit der entsprechenden Menge Salpeter von 0° auf — 2,7°; Soda kryst. von 0° auf — 2,0°; salpeters. Ammon von 0° auf — 16,7°; diese Endtemperaturen sind die Ge-

Temperatur-  
erniedrigung  
durch Auf-  
lösen von  
Salzen.

frierpunkte (1) der gesättigten Lösungen der betreffenden Salze. Bei Angabe der in der ersten Columnne obiger Tabelle enthaltenen Löslichkeitsverhältnisse ist Rüdorff den von Mulder (2) angegebenen Zahlen gefolgt. Nur für Rhodankalium und Rhodanammonium wurde durch besondere Versuche die Löslichkeit festgestellt: 100 Thl. Wasser lösten bei 0° 177,2 Thl. und bei 20° 217,0 Thl. Schwefelcyankalium; bei 0° 122,1 Thl. und bei 20° 162,2 Thl. Schwefelcyanammonium; woraus die in obiger Tabelle angegebenen Zahlen durch Interpolation abgeleitet wurden.

Erstarrungs-  
punkt flüssi-  
ger Mischun-  
gen.

Carl Schultz (3) kommt durch Untersuchungen über den Erstarrungspunkt der Bestandtheile flüssiger Mischungen zu folgenden Ergebnissen: Mischungen von Flüssigkeiten, welche vollkommen mit einander mischbar sind, wie z. B. Essigsäure und Wasser, haben einen einzigen festen Erstarrungspunkt; bei einem bestimmten Temperaturminimum werde irgend ein Gemisch beider vollständig fest, und ein Gemisch von bestimmter Zusammensetzung habe diese Temperatur als constanten Erstarrungspunkt (4). Gemische von Flüssigkeiten, welche bei derselben Temperatur in begrenzten Verhältnissen mit einander mischbar sind, haben im Allgemeinen zwei feste Erstarrungspunkte; ein Gemisch beider Flüssigkeiten könne bei der Abkühlung an zwei Punkten eine constante Temperatur annehmen. So zeigte eine wässrige Lösung von Phenylsäure einen stationären Erstarrungspunkt bei  $-1,7^{\circ}$  und habe noch einen zweiten bei viel niedrigerer Temperatur. Mit alkoholfreiem Aether gesättigtes Wasser werde bei  $-2^{\circ}$  fest, während sich wasserhaltiger Aether ausscheide; aus wasserhaltigem Aether erhalte man nach Fourcroy und

(1) Vgl. Rüdorff, Jahresber. f. 1864, 95. — (2) In der im Jahresber. f. 1864, 92 erwähnten Schrift. — (3) Pogg. Ann. CXXXVII, 247. — (4) Dem widersprechen neuere eingehende Untersuchungen von Fr. Rüdorff (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1870, 891) über das Erstarren der Essigsäure von verschiedenem Wassergehalt. A. N.



Vauquelin erst bei  $-32^{\circ}$  eine Ausscheidung. Indessen bleibe für Mischungen, deren Verhältniß unterhalb einer gewissen Grenze ist, nur der eine stationäre Erstarungspunkt bestehen.

Carl Schultz (1) zeigt an Beispielen, daß aufgelöste Gase den Erstarrungspunkt einer Flüssigkeit erniedrigen. Reines Wasser, welches ein kleines Stückchen reines Eis enthält, gefriere in einem Gefäß, welches mit Eis und lufthaltigem Wasser umgeben ist. Definire man die Temperatur  $0^{\circ}$  als den Schmelzpunkt des reinen Wassers unter einem Druck von 760<sup>mm</sup> Quecksilber, so könne der Nullpunkt der Thermometer nach der gewöhnlichen Bestimmung in schmelzendem Eise zwischen  $0^{\circ}$  und  $-1/100^{\circ}$  liegen. Die Aenderung des Schmelzpunktes des Wassers durch absorbirten Wasserstoff sei noch geringer. Die Aenderung des Schmelzpunktes scheine proportional der absorbirten Gasmenge zu sein. Wenn man bei der Regulation die Neubildung von Eis aus Wasser annehme, so müsse die Einwirkung der Luft auf den Schmelzpunkt des Eises bei dem Proceß der Regulation von Bedeutung sein. Reines Eis könne nur in reinem Wasser die Temperatur  $0^{\circ}$  bewahren; beim langsamen Thauen an der Luft oder in lufthaltendem Wasser sei seine Temperatur niedriger; eine Schicht von reinem Wasser oder von Wasser, welches nicht mit Luft gesättigt ist, könne also zwischen 2 Stücken von solchem Eis gefrieren. Diese Bedingung sei wohl in vielen Fällen als erfüllt anzunehmen.

Gefrierpunkt  
des Wassers  
aus wässerigen  
Gasauf-  
lösungen.

Indem L. Pfandler (2) bezüglich der zuerst von Faraday beobachteten Erscheinung, daß sich berührende Eisstücke bei einer Temperatur von  $0^{\circ}$  und darüber zu-

Regelation  
des Eises.

(1) Pogg. Ann. CXXXVII, 252; im Ausz. Phil. Mag. [4] XXXVIII, 471; Ann. chim. phys. [4] XVIII, 448 — (2) Wien. Acad. Ber. LIX (zweite Abth.), 201; im Ausz. N. Arch. ph. nat. XXXIX, 69; in kurz. Ann. Instit. 1869, 152.

Regelation  
des Eises.

sammenfrieren können, auf die Arbeiten von Tyndall, James und William Thomson und Helmholtz, insbesondere auf die in der „Revue de Cours scientifiques par Mrs. Yung et Alglave, 3<sup>m</sup>e année, p. 433—452“ enthaltene Uebersetzung der von Helmholtz und Tyndall geführten Discussion hinweist (1), stellt Derselbe es als Zweck Seiner Abhandlung hin, auf Grundlage der mechanischen Wärmetheorie, insbesondere der von Clausius (2) gegebenen Theorie des flüssigen und festen Aggregatzustandes zu zeigen, daß eine Regelation des Eises auch dann eintreten könne, wenn die Stücke sich nicht drücken, ja sogar wenn sie sich nicht einmal berühren. Ein Stück Eis, welches rings von Wasser von der Temperatur 0° umgeben ist, bleibe nur deshalb von unverändertem Gewicht, weil es in gleichen Zeiten eben so viele Eismoleküle an die Flüssigkeit abgebe, als es aus dieser wieder aufnehme; daraus folge aber keineswegs, daß es seine Gestalt nicht ändern könne. Pfaundler hat betreffende Versuche angestellt, aus welchen zugleich hervorgehe, daß eine Druckdifferenz zwar den Eintritt der Regelation sehr befördern könne, nicht aber als einzige Ursache derselben angesehen werden dürfe. Eine der Regelation des Eises analoge und auf derselben Ursache beruhende Erscheinung beobachte man, wenn ein krystallinischer Körper längere Zeit bei constanter Temperatur in seiner gesättigten Mutterlauge verweile (3); so z. B. verwandele sich ein in gesättigter Alaunlösung befindliches Alaunpulver nach und nach vollständig in größere Alaunkrystalle, welche den Rest des Pulvers zusammenkitten. Hierfür böten, wie

(1) Denselben Gegenstand betreffende Untersuchungen finden sich auch erwähnt Jahresber. f. 1858, 68; f. 1859, 67; f. 1860, 61; f. 1861, 104. — (2) Jahresber. f. Physik von Fr. Zamminer f. 1857, 39. — (3) Vgl. die schon von Dossios in der im Jahresber. f. 1867, 92 erwähnten Abhandlung bezüglich der Theorie der Lösungen fester Körper in Flüssigkeiten entwickelten Anschauungen.

Pfaundler durch eine ungefähre Schätzung zeigt, die geringen unvermeidlichen Temperaturschwankungen, welche abwechselnd zu Lösung und Krystallisirung kleiner Mengen Anlaß geben, keinen genügenden Erklärungsgrund.

G. Th. Gerlach (1) hat die Ergebnisse der in verschiedenen Journalen und Zeitschriften veröffentlichten einzelnen Untersuchungen über die specifischen Gewichte wässeriger Lösungen gesammelt und nach einer gemeinsamen Betrachtungsweise zusammengestellt.

Specifische  
Gewichte  
wässeriger  
Lösungen.

Georges (2) theilt einige Beobachtungen mit, welche bestätigen, daß die endosmotischen Erscheinungen von der Beschaffenheit der Scheidewände, von der Dichte und Concentration und von der Temperatur abhängig sind.

Endosmose.

C. Tomlinson (3) giebt geschichtliche Bemerkungen über einige das Sieden von Flüssigkeiten betreffende Erscheinungen.

Sieden von  
Flüssigkeiten.

L. Hämmerle (4) hat auf Anregung Pfaundler's die Siedepunkte der Schwefelsäure in ihren den verschiedenen Hydraten entsprechenden Concentrationen bei wechselndem Druck untersucht, wobei die Thermometerkugel in die Flüssigkeit selbst eintauchte. Die Beobachtungsergebnisse sind in Tabellen mitgetheilt und graphisch dargestellt, ferner die Constanten der Interpolationsformeln abgeleitet und die mittelst derselben gefundenen Werthe aufgeführt und zur Anfertigung von Siedepunktscurven benutzt worden. Beim Anblick der letzteren gelangt man unmittelbar zu nachstehenden Folgerungen. 1) Das Dalton'sche Gesetz ist ungültig für die Schwefelsäurehydrate. 2) Es nähert sich der Gültigkeit bei steigendem Druck. 3) Die Siedepunktsdifferenzen der verschiedenen Hydrate bei gleichem Druck nehmen mit dem Wassergehalte sehr

Siedepunkte  
der Schwefel-  
säurehydrate.

(1) Zeitschr. analyt. Chem. VIII, 245 bis 297. — (2) Compt. rend. LXVIII, 836. — (3) Phil. Mag. [4] XXXVII, 161. — (4) Wien. Acad. Ber. LIX (zweite Abth.), 862.

rasch ab. Es läßt sich aber kein einfacher Zusammenhang zwischen Siedepunkt und Concentration erkennen.

**Siedeverzüge.**

G. Krebs (1) hat einen zweiten (2) Aufsatz über Siedeverzüge veröffentlicht. Nach Ihm wird Wasser in hohem Grade luftfrei, wenn man in eine größere Kochflasche starken Weingeist und darauf etwa die dreifache Menge Wasser gießt und das Gemenge bis auf eine kleine Quantität einkocht. Es erhebt sich dann der Siedepunkt oft bis auf  $107^{\circ}$ , und wenn man in der Kochflasche vorher Schwefelsäure erhitzt und dann mit destillirtem Wasser ausgespült hat, wohl bis  $109^{\circ}$ . In einer 3 bis 4<sup>dm</sup> hohen, im Oelbad erhitzten Glasröhre kocht solches Wasser unter heftigem Stoßen. Gießt man auf das Wasser etwas Oel, so beginnt allerdings (3) das Sieden oft schon bei  $104^{\circ}$ , allmählig aber steigt der Siedepunkt immer mehr, oft über  $120^{\circ}$  und das Stoßen wird immer heftiger. Dampft man ein Gemenge von Wasser und Weingeist ein bis die Temperatur auf  $105^{\circ}$  bis  $107^{\circ}$  gestiegen ist, nimmt dann die Flamme weg, wartet bis das Wasser nicht mehr aufwallt und streut nun Sand hinein, so fängt es wieder zu kochen an und kocht oft ziemlich lange fort. Dasselbe thut, wenn auch in viel geringerem Mafse, gewöhnliches destillirtes Wasser. Dampft man ein Gemenge von Wasser und Weingeist in einer mit Schwefelsäure ausgespülten Retorte grofsentheils ein, verbindet dann den nach oben stehenden Retortenhals durch einen dickwandigen Kautschukschlauch mit einer Luftpumpe, nachdem das Wasser bis  $60^{\circ}$  erkaltet ist, so kann man auspumpen so weit man will, ohne daß das Sieden eintritt, während gewöhnliches Wasser, welches einfach bis  $60^{\circ}$  erhitzt worden ist, bei 5 Zoll Barometerstand kocht. Krebs beschreibt näher ein Verfahren, nach

(1) Pogg. Ann. CXXXVI, 144; im Ausz. N. Arch. ph. nat. XXXIV, 270; Instit. 1869, 416; in kurz. Ausz. Ann. chim. phys. [4] XVII, 478. — (2) Bezüglich des ersten siehe Jahresber. f. 1868, 11. — (3) Vgl. Magnus, Pogg. Ann. 1886, XXXVIII.

welchem er sich Wasserhämmer darstellte, die im Oelbad <sup>Siedeverzüge.</sup> bei geschlossener Spitze erhitzt erst bei 180 bis 200° das permanente Sieden eintreten ließen, vorausgesetzt, daß sie nicht explodirten. Wurden dieselben dann etwas abkühlen gelassen, und nach Abbrechen der Spitze wiederum in das auf 150° abgekühlte Oelbad gehängt und letzteres erhitzt, so konnte nicht selten die Temperatur fast auf 200° steigen, ohne daß irgend eine Dampfblase sich entwickelte. Das Wasser verdunstete dabei rasch bis auf den letzten Tropfen. Es scheine also, als ob völlig luftfreies Wasser, wie Grove (1) vermuthet, nicht in's Sieden gebracht werden könne. Will man einen Wasserhammer sicher zum Explodiren bringen, so darf man ihn nicht zu lange bei geschlossener Spitze erhitzen. Man erhitzt bis 100°, bricht die Spitze ab und erhitzt weiter. Dann erfolgt das explosive Sieden meist ohne vorgängige Blasenbildung zwischen 150 und 170°. Schließlich bespricht Krebs noch eine durch Abbildung versinnlichte Vorrichtung, mit welcher, wie Schmitt in Prag bemerkt, Nauck in Riga einen Versuch gemacht habe, welcher die Möglichkeit einer Explosion durch spontane Dampf Bildung nachweise. Zwei Kochflaschen sind durch eine Glasröhre verbunden, welche am unteren Ende des Gummistopfens der ersteren beginnend bis beinahe auf den Boden der zweiten reicht. Von dieser aus geht eine zweite etwa 3 Fuß lange Röhre vertical abwärts. In der ersten Kochflasche wird Wasser gekocht bis der Dampf am Ende der zweiten Röhre hervorkommt und dieses dann in ein Gefäß mit ausgekochtem Quecksilber gesenkt. Durch Wegnahme der Flamme unter der ersten Kochflasche kann das in Folge von Dampfcondensation im Apparat einige Zeit fortdauernde Kochen aufhören und so ein Siedeverzug entstehen, der dann bei weiterem Abkühlen der zweiten Flasche, mitunter schon

(1) Jahresber. f. 1863, 57.

**Siedeverzüge.** durch die umgebende Luft oder durch Eiswasser, Veranlassung zu heftigem Aufkochen und Zertrümmerung des Apparats giebt. Krebs' Versuche zeigen, daß wenn Explosion eintrete, stets ein beträchtlicher Siedeverzug zu Grunde liege. In einem dritten Aufsatz beschreibt Krebs(1), nachdem Er an die Beobachtungen von Donny (2) und die noch früheren von Henson sowie an diejenigen von Dufour (3) erinnert hat, weitere Versuche über durch Siedeverzüge verursachte Explosionen, welche Er mit der eben erwähnten Vorrichtung und mit ebenfalls durch Abbildung versinnlichten Modificationen derselben angestellt hat. Derselbe fügt die Bemerkung hinzu, daß heftiges Aufkochen und explosives Sieden zwei sehr deutlich von einander verschiedene Dinge seien. Selbst das dünnwandigste Kölbchen springe nicht, wenn das Wasser in dicken Blasen aufkoche und noch so gewaltige Wellen schlage. Das explosive Sieden dagegen erfolge äußerlich viel ruhiger und so schnell, daß man es kaum beobachten könne. Krebs hält es durch diese Versuche für festgestellt, daß durch allmälige Druckverminderung, wie sie ja beim Abkühlen der Dampfkessel, wenn sie zeitweilig in Ruhe gestellt werden, stattfinden, leicht hohe Siedeverzüge und in Folge dessen Explosionen und zwar ohne alle weitere Zuthat entstehen können.

**Entwicklung  
von Gasbla-  
sen und  
Dampfblasen.**

H. Schröder (4) (Mannheim) hat Untersuchungen mitgeteilt über die Bedingungen, von welchen die Entwicklung von Gasblasen und Dampfblasen aus Flüssigkeiten abhängig ist, und über die bei ihrer Bildung wirksamen Kräfte. Als allgemeines Resultat Seiner Untersuchungen schickt Derselbe voraus, daß die Bedingungen der Ent-

(1) Pogg. Ann. CXXXVIII, 489; im Ausz. N. Arch. ph. nat. XXXVI, 348; Instit. 1869, 416; Chem. Centr. 1870, 94; in kurz. Ausz. Ann. chim. phys. [4] XIX, 477. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 9. — (3) Jahresber. f. 1865, 31; f. 1864, 71. — (4) Pogg. Ann. CXXXVII, 76; im kurz. Ausz. Ann. chim. phys. [4] XVIII, 502.

wicklung von Gasblasen und Dampfblasen völlig analoge Entwicklung von Gasblasen und Dampfblasen. seien und daß die Entwicklung von Gasblasen überhaupt nur stattfinde: 1) in Folge chemischer Action, oder 2) aus übersättigten Gaslösungen; die Entwicklung von Dampfblasen aber nur 3) aus kochend heißen Flüssigkeiten da, wo diese mit einem Gas in Berührung stehen, oder wenn sie gasfrei sind, nur aus überhitzten Flüssigkeiten. Schröder bemerkt, daß der größere Theil Seiner Versuche bereits beendet gewesen sei, ehe Ihm die Arbeiten von Gernez (1) und Tomlinson (2) bekannt werden konnten. Als bis jetzt nirgends erwähnt hebt Schröder die Wirkung der Reibung hervor. In sehr hoch übersättigten oder überhitzten Flüssigkeiten gebe jede auch sehr schwache Reibung Anlaß zur ersten Bildung von Luft- oder Dampfblasen, und es gebe zufolge Seiner bisherigen Erfahrungen keine übersättigte und keine überhitzte Flüssigkeit, in welcher nicht bei hinreichend gesteigerter Temperatur durch Reiben der erhitzten Bodenfläche mit einem harten Körper Gas- oder Dampfentwicklung hervorzubringen wäre. Die Reibung wirke unter sonst gleichen Umständen um so energischer, je härter die geriebenen Körper seien; so z. B. gab in gewöhnlichem Wein Reiben der erwärmten Bodenfläche des Glases mit einem Stahldraht (Stricknadel) bei 75° viel schönere Blasenlinien als Reiben mit einem etwa gleich dicken Kupferdraht. Die Reibung sei wirksamer in Glasgefäßen als in Metallgefäßen. An den durch kräftige Reibung erzeugten sichtbaren Furchen entstehen die Blasenlinien nur einmal nachdem der Strich geführt ist und erneuern sich nicht wenn sie abgerissen sind.

Zur Beseitigung des Stossens siedender Flüssigkeiten ist das von Pellogio (3) angegebene Mittel nach Versuchen von G. Hager (4) unzureichend, indem beim Ko-

Verhütung des Stossens siedender Flüssigkeiten.

(1) Jahresber. f. 1866, 55. — (2) Jahresber. f. 1867, 91. —

(3) Jahresber. f. 1867, 63. — (4) Pharmaceut. Centralhalle IX, 105; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 61.

Verhütung  
des Stossens  
siedender  
Flüssigkeiten.

chen nach kurzer Zeit wie unter gewöhnlichen Umständen Stossen eintritt. E. Winkelhofer (1) empfiehlt deshalb die Anwendung eines electrischen Stromes, welcher durch Zersetzung der Flüssigkeit eine Gasentwicklung hervorruft, wodurch das Sieden ganz regelmässig und ohne Unterbrechung vor sich geht. Derselbe bediente sich zweier Drähte, je nach der Beschaffenheit der Flüssigkeit von Kupfer oder von Platin; beide waren an ihrem einen Ende zu einem 2<sup>cm</sup> langen Häkchen umgebogen, welches am Amboss ausgeplättet wurde; der zweite Draht wurde behufs isolirter Einführung beider in ein schwaches Glasrohr gebracht und dieses derart mit schwachem Platin- oder Kupferdraht an dem ersten unverrückbar befestigt, dass die glatten Enden der Drähte einander ganz nahe gegenüber und parallel standen. Diese Vorrichtung wurde in die Flüssigkeit so eingesenkt, dass die glatten Häkchen dem Boden des Gefässes recht nahe kamen, während die anderen Enden ausserhalb des Gefässes liegen und mit den Leitungsdrähten einer galvanischen Kette verbunden werden, als welch' letztere in den meisten Fällen ein Bunsensches Element gewöhnlicher Grösse ausreicht. Die Untersuchungen erstreckten sich auf folgende Flüssigkeiten: Methylalkohol (durch Salmiak leitend gemacht, mit Kupferdrähten), alkoholische Lösung von Eisenvitriol, in der durch Einwirkung von Luft sich basisches Oxydsalz ausgeschieden hatte, alkoholische Kalilauge, Schwefelsäure (mit Platindrähten), Salzsäure, verdünnte Schwefelsäure mit einer geringen Menge von schwefelsaurem Bleioxyd versetzt und ein Gemisch einer verdünnten wässerigen Lösung von Schwefelammonium mit überschüssiger Salzsäure. Nichtleitende Flüssigkeiten sind durch zweckmässige Mittel leitend zu machen. Da aber hierdurch die Brauchbarkeit

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 194; Dingl. pol. J. CXCIII, 30; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. IX, 247.



des sonst zweckentsprechenden Verfahrens beschränkt wird, so beseitigt H. Müller (1) das Stoßen siedender Flüssigkeiten, wo die Einführung irgend einer fremdartigen Substanz in die zu destillierende Flüssigkeit nicht erwünscht ist, dadurch, daß Er in den Kork des Retortentubulus eine zu einem langen Capillarrohr ausgezogene Glasröhre einsetzt, so daß dieselbe auf dem Boden des Gefäßes fest aufsitzt. Das obere Ende der Glasröhre ist mittels eines Kautschukrohres mit einem Kohlensäure- oder Wasserstoff-Entwickler oder mit einem mit Luft gefüllten Gasometer verbunden, so daß während des Destillationsprocesses eines von diesen Gasen in einem langsamen aber ununterbrochenen Strome durch die Flüssigkeit hindurchstreicht. Für gewöhnliche Zwecke hat es Müller indess zweckdienlicher gefunden, in die zu destillierende Flüssigkeit ein kleines Stückchen Natriumamalgam oder, falls dieselbe sauer ist, ein Stückchen Natriumzinn zu bringen, deren Wirkung von einer während des Destillationsprocesses stattfindenden, zwar schwachen aber ununterbrochenen, Entwicklung von Wasserstoffgas herrührt. So destillirten über 400<sup>cc</sup> Methylalkohol ruhig, ohne daß die Wirksamkeit eines Stückchens Natriumzinn von 0,060<sup>g</sup> erschöpft wurde.

Verhütung  
des Stoßens  
siedender  
Flüssigkeiten

A. B. Prescott (2) beschreibt einen einfachen Apparat zur raschen Verdampfung von Flüssigkeiten bei begrenzter Temperatur, zwischen 120 und 150°. Das übrigens nicht neue Verfahren beruht darauf, daß in einem luftdicht verschließbaren Destillationsapparat, nach Austreibung der Luft durch eine geeignete Dampfung, der Grad der Verdünnung wächst mit der Raschheit der Condensation des erzeugten Dampfes.

Verdampfung  
unter niede-  
rem Druck.

(1) Chem. News XX, 53; Dingl. pol. J. CXCIV, 40; Pharm. J. Trans. [2] XI, 151; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. IX, 248; Arch. Pharm. [2] CXLIII, 59. — (2) Chem. News XX, 222.

Erhitzen  
größerer  
Mengen von  
Flüssigkeit  
über ihren  
Siedepunkt.

Mit Hinweis auf die Nothwendigkeit, vielfach in geschlossenen Gefäßen zu operiren und größere Mengen von Flüssigkeit über ihren Siedepunkt zu erhitzen, beschreibt A. Oppenheim (1) unter Beigabe einer Zeichnung die seit Jahren in französischen Laboratorien und besonders in demjenigen von Wurtz gebräuchliche Anwendung von birnförmigen Kolben („Matras“), deren langer Hals zu einer Spitze ausgezogen wird. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß derartige Vorrichtungen seither auch von deutschen Chemikern vielfach angewandt wurden, unter Beobachtung der von Oppenheim erwähnten Vorsichtsmaßregeln, soweit dieß die vorhandenen Einrichtungen gestatten, wenn man auch hier und da in Ermangelung von eisernen Rouleaux einen Schirm vorgestellt oder es riskirt haben mag, ein Loch in die Wand geschlagen zu bekommen. Wenigstens darf Referent von sich sagen, daß Er für die angegebenen Zwecke seit Langem birnförmige langhalsige Vorlagen unbewußt als „Matrasse“ benutzt hat und daher wohl auch künftig die letzteren nicht von Hrn. Baudet, Rue St. André des Arts in Paris, beziehen wird.

Bestimmung  
von Schmelz-  
und Siedepunkten.

F. G. Fleury (2) empfiehlt zur genauen Bestimmung von Schmelz- und Siedepunkten die Anwendung von metastatischen Thermometern und deren nachherige Vergleichung mit Musterthermometern.

Einfluß der  
Temperatur  
auf die Ab-  
weichungen  
vom Mariotte'schen  
Gesetz.

Amagat (3) hat Untersuchungen ausgeführt über den Einfluß der Temperatur auf die Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetz. Dieselben gehen von folgender Betrachtung aus: Bei derselben Temperatur  $t$  entspreche dem Volum  $V$  eines Gases der Druck  $p$  und dem Volum  $V_1$  der Druck  $p_1$ ; nach Erwärmung auf  $T$  entspreche dem Anfangsvolum  $V$  der Druck  $P$ , welcher größer ist als  $p$ ,

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 55. — (2) Compt. rend. LXIX, 545; J. pharm. [4] X, 244. — (3) Compt. rend. LXVIII, 1170; N. Arch. ph. nat. XXXV, 169.

und dem Volum  $V_1$  der Druck  $P_1$ . Wenn die Abweichung nur von dem Volum abhinge, so wäre dann

$$\frac{pV}{P_1V_1} = \frac{PV}{P_1V_1} \text{ d. h. } \frac{p}{P_1} = \frac{P}{P_1}$$

Einfluß der Temperatur auf die Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetz.

Die für die nachfolgend benannten Gase angestellten Versuche ergaben nachstehende Mittelwerthe :

Name der Gase	Zahl der Versuche	t	$\frac{p}{P_1}$	T	$\frac{P}{P_1}$	Unterschied
Schweflige Säure	3	14°	0,50838	98°	0,50277	0,00561
Ammoniak . .	2	13°	0,50731	98°	0,50402	0,00329
Kohlensäure . .	3	13°	0,50981	98°	0,50771	0,00210

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß die Abweichung nicht allein vom Volum, sondern auch von der Temperatur abhängt. Amagat erklärt dies dadurch, daß bei der unter höherer Temperatur größeren lebendigen Kraft der Molecule der Verlust in Folge der Stöße verhältnißmäßig kleiner sei als die Zunahme des Drucks auf die Wände in Folge der Zunahme der lebendigen Kraft, selbst wenn bei der größeren Geschwindigkeit die Molecularstöße häufiger seien. Weiter hat Amagat für mehrere Gase den Werth des Verhältnisses  $\frac{pV}{P_1V_1}$  bei verschiedenen Temperaturen unter denselben Volumen und nahezu gleichen Anfangs- und End-Drucken bestimmt :

Name der Gase	Temperatur	Anfangsdruck	$\frac{pV}{P_1V_1}$
Schweflige Säure . . . . .	15,3°	69,153°	1,0188
	98,5	91,528	1,0078
	98,4	69,255	1,0057
" " . . . . .	15,5	69,221	1,0182
	97,8	69,283	1,0051
Ammoniak . . . . .	7,7	70,580	1,0125
	98,0	70,500	1,0048

Einfluß der  
Temperatur  
auf die Ab-  
weichungen  
vom Mariot-  
te'schen  
Gesetz.

Name der Gase	Temperatur	Anfangs- druck	$\frac{pv}{p_1 v_1}$
Ammoniak . . . . .	6,1°	70,219	1,0129
	98,5	92,382	1,0062
	98,4	70,354	1,0051
Kohlensäure . . . . .	8,5	71,537	1,0061
	98,1	71,053	1,0026
	"	"	"
" . . . . .	9,0	72,055	1,0064
	98,4	72,100	1,0021
Luft . . . . .	7,2	72,560	1,0010
	98,4	72,512	1,0001
" . . . . .	97,5	71,458	0,9998
	"	"	"

Bei diesen verschiedenen Versuchen hat sich Amagat nicht bemüht, die ursprünglichen Volume ganz genau auf die Hälfte zu bringen. Es gilt dies besonders für die Kohlensäure, weshalb wahrscheinlich die für gewöhnliche Temperatur gefundene Zahl etwas geringer ist als die von Regnault (Jahresber. f. 1863, 89) gegebene.

Aus vorstehender Tabelle folgt: daß gegen 100° die schweflige Säure und das Ammoniak wenig von dem Mariotte'schen Gesetze abweichen, wenn auch mehr als die Luft bei gewöhnlicher Temperatur; daß bei 100° die Kohlensäure sehr wenig abweicht, in Uebereinstimmung mit Regnault's Arbeit über die Dichte dieses Gases; daß gegen 100° die Luft als genau dem Mariotte'schen Gesetze folgend betrachtet werden kann (1). — P. Blaserna (2) macht darauf aufmerksam, daß die Versuchsergebnisse Amagat's übereinstimmen mit den von Ihm (3)

(1) Von der ursprünglich beabsichtigten Untersuchung auch des Cyans hat Amagat Abstand genommen, nachdem Er sich überzeugt hatte, daß dieses Gas gegen 100° in merklicher, mit dem Druck zunehmender Menge von Quecksilber absorbiert wird. — (2) Compt. rend. LXIX, 132. — (3) Jahresber. f. 1865, 41.

für die Zusammendrückbarkeit der Kohlensäure und der Luft unter Zugrundelegung von Beobachtungen Regnault's berechneten Werthen.

Dubrunfaut (1) ist der Meinung, daß die Abweichungen der Gase von dem Mariotte'schen Gesetz in dem unvermeidlichen, mit der Löslichkeit der Gase in Wasser nach Dubrunfaut zunehmenden Wassergehalt derselben ihren Grund hätten.

Abweichung  
der Gase vom  
Mariotte's-  
chen Gesetz.

H. Herwig (2) hat Untersuchungen ausgeführt über die bei den Dämpfen stattfindende Beziehung zwischen dem Druck  $P$ , dem Volum  $V$  und der absoluten Temperatur ( $a + t$ ), welche Beziehung für vollkommene Gase ausgedrückt ist durch die Gleichung  $\frac{PV}{a + t} = \text{const.}$  Nach

Verhalten der  
Dämpfe ge-  
gen das Ma-  
riotte'sche  
und Gay-  
Lussac'sche  
Gesetz.

einer Ueberschau des bis jetzt vorliegenden mangelhaften Beobachtungsmaterials beschreibt Herwig eingehend den von Prof. Wüllner angegebenen, im Original abgebildeten Apparat, welcher eine gleichzeitige Variirung von Druck, Volum und Temperatur der Dämpfe gestattete. Eine getheilte, mit Quecksilber gefüllte Röhre, in welche die zu verdampfende Flüssigkeit in Sprengkugeln abgewogen eingebracht wurde, stand an ihrem unteren offenen Ende in geeigneter Verbindung mit einem weiteren, aber nach oben sich verengenden Rohr, welches als Behälter für das aus der getheilten, vom Dampf erfüllten Röhre austretende Quecksilber diente und am ausgezogenen Ende durch Vermittelung eines T förmigen Glasrohrs einerseits mit einer Luftpumpe andererseits mit einem Manometer communicirte. Das getheilte Rohr und der Behälter befanden sich in einem Wasserbade von Kupfer, dessen beide Hauptseiten Spiegelglasscheiben trugen, um die beiden Röhren in ihrem

(1) Compt. rend. LXVIII, 1262; Instit. 1869, 195. — (2) Pogg. Ann. CXXXVII, 19, 592; im Ausz. und theilweise Phil. Mag. [4] XXXVIII, 284; Ann. chim. phys. [4] XVIII, 440.

Verhalten der  
Dämpfe ge-  
gen das Ma-  
riotte'sche  
und Gay-  
Lussac'sche  
Gesetz.

ganzen Umfang der Beobachtung sichtbar zu machen. Der ganze Apparat war vollkommen luftdicht. Die Beobachtungen gewährten eine solche Genauigkeit, daß höchstens Spannungsfehler von  $0,6^{\text{mm}}$  und Volumfehler von  $0,3^{\text{cc}}$  anzunehmen sind, die nur in sehr vereinzeltten Fällen wirklich erreicht wurden. Es wurde nach Sprengung des mit Flüssigkeit gefüllten Kügelchens jedesmal bei constanter Temperatur Druck und Volum bestimmt von der Sättigung des Dampfes an bis zu dem Punkt, wo er für diese Temperatur dem Mariotte'schen Gesetze folgt, was sich durch Constantwerden der vorher wachsenden Producte  $p v$  zeigt, und in dieser Weise wurden verschiedene Temperaturen der Untersuchung unterzogen. War eine constante Temperatur vorhanden, so wurde ein möglichst großes Volum des Dampfes hergestellt und von da aus durch allmäliges Einlassen von Luft in den Zwischentheil des Apparats zu kleineren Volumen übergegangen, und um den Zustand des Dampfes sicher stationär werden zu lassen, nach längerer Pause die Messung von Druck und Volum vorgenommen. In Tabellen sind die zu den überschriebenen Temperaturen gehörigen Werthe der Volume  $v$  in cc. und der Spannungen  $p$  in mm. Quecksilber angegeben unter Beifügung der Producte  $p v$ .

Zunächst wurde der *Alkoholdampf* untersucht. Um eine chemische Einwirkung des Lichts zu vermeiden, war die dem Fenster zugekehrte Seite des Bades mit gelbem Glas versehen. Die dem Mittelwerth der constanten  $p v$  für jede Temperatur entsprechenden Dichten sind zwar sämmtlich zu klein, indem die gefundenen Zahlen einem nicht ganz wasserfreien Alkohol angehören, aber sie sind constant, was ein gleichzeitiges Eintreten des Gay-Lussac'schen Gesetzes mit dem Mariotte'schen bedeutet. Eine weitere Vergleichung der in den Colonnen  $p v$  stehenden Zahlen, welche die Gröfse der Abweichung des Dampfes von dem Mariotte'schen Gesetz für verschiedene Temperaturen in ihrem Verlaufe sehen lassen, giebt zu erkennen,

dafs die Abweichung in der jedesmaligen Nähe der Con-  
 densation mit steigender Temperatur gröfser wird (1).  
 Herwig zeigt ferner, dafs wenn man für rein gesättigten  
 Dampf, der also eben den letzten Tropfen Flüssigkeit in  
 sich aufgenommen hat, Volumen und Druck durch  $v_1$  und  
 $p_1$  bezeichnet, während  $V$  und  $P$  die entsprechenden Größen  
 bedeuten für einen Zustand des Dampfs, wo er für die  
 bestimmte Temperatur bereits dem Mariotte'schen Ge-  
 setze folgt, die Beziehung besteht  $\frac{PV}{p_1 v_1} = 0,0595 \sqrt{a+t}$ ,  
 wenigstens für die untersuchten Temperaturen. Für den  
 Verlauf der Producte  $p v$ , die zwischen  $p_1 v_1$  und  $PV$  liegen,  
 konnte Herwig keine bestimmte Form finden, der als  
 einem wirklichen Gesetze dieselben unterworfen wären.  
 Ebenso sucht man bis jetzt vergebens nach dem theore-  
 tischen Ausdruck für die Spannungscurve der gesättigten  
 Dämpfe.

Verhalten der  
 Dämpfe ge-  
 gen das Ma-  
 riotte'sche  
 und Gay-  
 Lussac'sche  
 Gesetz.

Für den *Chloroformdampf* stimmen ebenfalls die con-  
 stanten Dampfdichten bei den verschiedenen Temperaturen  
 unter sich genügend überein, weichen jedoch von der theo-  
 retischen 4,138 beträchtlich ab. Auch für das Chloroform  
 schliesst sich die Annahme  $\frac{PV}{p_1 v_1} = 0,0595 \sqrt{a+t}$  den  
 Beobachtungen an. Danach würde also für Alkohol und  
 Chloroform dieselbe aus  $0,0595 \sqrt{a+t} = 1$  sich be-  
 rechnende Temperatur  $9,5^\circ$  bestehen, wo die Dämpfe bei-  
 der Flüssigkeiten, sobald sie sich ausserhalb der Flüssigkeit  
 befinden, dem Mariotte'schen Gesetze folgen. Die bei  
 $9,5^\circ$  sehr verschiedene Maximalspannung beider Dämpfe  
 scheint keinen Einfluss auf die Lage dieser Temperatur  
 zu haben.

(1) Dafs ein solches Verhalten für Wasserdampf wenigstens statt-  
 finden müsse, spricht Clausius, Abhandl. über die mechan. Wärmeth.  
 I, 71, aus, wie Herwig erwähnt, und findet seine experimentelle Be-  
 stätigung in den unten erwähnten Versuchen mit Wasserdampf.

Verhalten der  
Dämpfe ge-  
gen das Ma-  
riotte'sche  
und Gay-  
Lussac'sche  
Gesetz.

Auch der ganz rein dargestellte *Schwefelkohlenstoff* war während der Versuche durch gelbes Glas gegen das Licht geschützt. Die untereinander gut übereinstimmenden Dampfdichten weichen ebenfalls von der theoretischen ab. Auch für Schwefelkohlenstoff ergibt sich wie für Alkohol und Chloroform die Beziehung  $\frac{PV}{p_1 v_1} = c \sqrt{a + t}$  mit dem überall gleichen Werthe 0,0595 der Constanten  $c$ . Damit ist gleichzeitig die andere Beziehung nothwendig  $p_1 v_1 = c_1 \sqrt{a + t}$ , wo  $c_1$  eine nur von der Dichte jedes Dampfes abhängige Constante bedeutet, nämlich  $c_1 = \frac{PV}{0,0595 (a + t)}$ . Zugleich folgt, daß die Dichte des rein gesättigten Dampfes proportional ist der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur.

In gleicher Weise wurden auch *Aether-* und *Wasserdampf* untersucht und lieferten entsprechende Ergebnisse. Doch treten für beide Störungen ein, welche Herwig einer besonders starken Adhäsion an die Wandungen des Apparats zuschreibt.

Bei den fünf untersuchten Dämpfen scheint für die Temperaturgrenzen der Beobachtungen die Beziehung  $\frac{PV}{p_1 v_1} = 0,0595 \sqrt{a + t}$  glütig zu sein. Diese Uebereinstimmung der Constanten 0,0595 für fünf durchaus verschiedene Dämpfe scheine mit nicht geringer Wahrscheinlichkeit eine allgemeine Gültigkeit beanspruchen zu dürfen, so daß die Grösse der Abweichung des rein gesättigten Dampfes vom Mariotte'schen Gesetz bei derselben Temperatur für alle Dämpfe gleich sein würde.

Bezüglich näherer Einzelheiten und anderweitiger Gesichtspunkte sowie der zahlreichen Tabellen sei auf das Original verwiesen.

Molecularge-  
schwindigkeit  
bei unvoll-  
kommenen  
Gasen.

P. Blaserna (1) hat die mittlere Geschwindigkeit der Molecularbewegung unvollkommener Gase berechnet.

(1) Compt. rend. LXIX, 134; Phil. Mag. [4] XXXVIII, 826.



Setzt man voraus 1<sup>klern</sup> Gas bei 0° und einem so schwachen Anfangsdruck  $p_0$ , daß das Volum  $v_0$  äußerst groß ist und mithin die Anziehungen gleich Null gesetzt werden können, und erhebt man den Druck auf  $p'_0$  bei dem Volum  $v'_0$ , so ist  $\frac{p_0 v_0}{p v'_0} = 1 + \Delta_p$ , worin  $\Delta_p$  die Abweichung von dem Mariotte'schen Gesetz bei dem Druck  $p$  bezeichnet. Indem man die Temperatur bei constantem Druck auf  $t$  bringt und  $v'_0$  zu  $v$  wird, hat man  $\frac{v}{v'_0} = 1 + \alpha_p t$ , worin  $\alpha_p$  den Ausdehnungscoefficient bei constantem Druck  $p$  zwischen 0° und  $t^\circ$  bezeichnet. Setzt man

Molecularge-  
schwindigkeit  
bei unvoll-  
kommenen  
Gasen.

$$\frac{p_0 v_0 \alpha_0}{1 + \Delta_p} = R_p, \quad \frac{1}{\alpha_p} = a_p,$$

so hat man

$$pv = R_p(a_p + t), \quad (1)$$

worin  $R_p$  und  $a_p$  mit dem Druck veränderlich sind. So-  
nach hat man für  $R_p$  folgende Werthe :

	$p = 0^m$	0,76	1	5	10	15	20 <sup>m</sup>
Luft	$R_p = 29,222$	29,825	29,347	29,672	30,007	30,265	30,446
Kohlensäure	$R_p = 19,239$	19,388	19,487	20,417	21,997	23,867	25,915.

Nun ist nach Clausius (1)  $pv = \frac{u^2}{3g}$ , worin  $g$  die Beschleunigung der Schwere und  $u$  die mittlere Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung bezeichnet. Daher ist

$$u = \sqrt{3 R_p(a_p + t)}, \quad (2)$$

welche Formel sich von der Clausius'schen für vollkom-  
mene Gase dadurch unterscheidet, daß  $R_p$  und  $a_p$  nicht  
constant, sondern Functionen des Drucks oder Volums sind.  
Für Luft und Kohlensäure hat man die nöthigen Beob-

(1) Jahresber für Physik von Fr. Zamminer f. 1857, 86; Pogg.  
Ann. C, 353 ff.

Molecularge-  
schwindigkeit  
bei unvoll-  
kommenen  
Gasen.

achtungswerthe zur Berechnung folgender Geschwindigkei-  
ten, in Metern für die Secunde :

Druck in Metern	Luft		Kohlensäure	
	t = 4,8°	t = 100°	t = 3,3°	t = 100°
0	485,1	566,9	393,3	459,7
0,76	484,4	566,9	392,1	459,2
1	484,8	566,9	391,8	459,0
5	483,8	566,9	385,0	456,4
10	482,8	566,9	374,5	452,8
15	482,0	566,9	362,9	449,4
20	481,4	566,9	350,4	446,2

Die für den Druck 0 gefundenen Geschwindigkeiten stellen den idealen Fall eines unendlich verdünnten, d. h. vollkommenen Gases dar, bei welchem die Anziehungen unendlich klein sind.

Interdiffusion  
des Schwefel-  
wasserstoffs.

H. Hildebrandsson (1) hat Versuche angestellt über die Fortbewegung des Schwefelwasserstoffs durch verschiedene Gase (2). Ein mit Schwefelwasserstoff gefüllten Ballon wurde in Verbindung gesetzt mit einer von trockener Luft oder einem andern Gas erfüllten Röhre, in welcher ein Papierstreifen mit durch Bleilösung erzeugten Theilstrichen die Ausbreitung des Schwefelwasserstoffs anzeigte. Hildebrandsson zieht aus Seinen Versuchen folgende Schlüsse : Ein Gas verbreitet sich durch ein anderes mit derselben Geschwindigkeit nach allen Richtungen ; 2) die Geschwindigkeit nimmt ab mit der Entfernung von der Oeffnung, so daß die Zeit t und der durchlaufene Abstand x in der durch die parabolische Gleichung  $x_2 = at$

(1) N. Arch. ph. nat. XXXIV, 94 aus Actes de la Société royale des Sciences d'Upsal, série III, tome VI. — (2) Ueber die als Interdiffusion bezeichnete Fortbewegung der Gase in einander sind auch schon Beobachtungen gemacht worden von Graham, Jahresber. f. 1863, 22.

ausgedrückten Beziehung stehen; 3) der Coëfficient  $a$  wächst mit dem Durchmesser des Rohres und scheint demselben proportional zu sein; 4) der Coëfficient  $a$  ändert sich mit den verschiedenen im Rohr enthaltenen Gasen, er ist gröfser für ein weniger dichtes Gas und umgekehrt.

Wurtz (1) hat nach einer Mittheilung an die société chimique eine Reihe von Dichtebestimmungen des Phosphorpentachlorids ausgeführt bei sehr niedriger Temperatur und mit wechselnden Luftvolumen nach der Methode von Dumas, und Zahlen gefunden, die sich der normalen Dichte 7,2 nähern. Verminderung des Drucks wirkt ebenso wie Erhöhung der Temperatur, nur schwächer dissociirend. Aus diesen Beobachtungen schließt A. Horstmann (2), dafs der Dampf des Phosphorpentachlorids sich verhalte wie die Untersalpetersäure (3), dafs er nicht ein unvollkommenes Gas, sondern ein Dampf im Dissociationszustande sei (4), denn seine Dichte nehme zu mit abnehmender Temperatur und gleichzeitig vermindertem Druck, während in allen Fällen, wo die Veränderlichkeit der Dampfdichte mit Sicherheit auf einen unvollkommenen Gaszustand zurückgeführt werden könne, das abnorme Verhalten vermindert und zum Verschwinden gebracht werde durch Ermäßigung des Druckes selbst, wenn gleichzeitig die Temperatur so weit erniedrigt werde als es die Dampfspannung zulasse.

Dampfdichte  
des Phosphor-  
pentachlorids.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 162. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 299. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1868, 73. — (4) Von dieser Voraussetzung ausgehend hat Naumann (Ann. Chem. Pharm., 1867, Suppl. V, 348, vgl. auch Jahresber. f. 1867, 84) aus den für sechs verschiedene Temperaturen von Cahours (Jahresber. f. 1847 u. 1848, 364) bestimmten Dampfdichten des Phosphorpentachlorids die zugehörigen Procente der Zersetzung berechnet, und es stehen die erhaltenen Zahlenwerthe in genügender Uebereinstimmung mit dem von Naumann (Ann. Chem. Pharm., 1867, Suppl. V, 365, vgl. auch Jahresber. f. 1868, 74) theoretisch erschlossenen Verlauf der Dissociation gasförmiger Körper.

Wärmebin-  
dung bei Aus-  
dehnung der  
Gase.

V. Regnault (1) veröffentlicht im Auszug Ergebnisse von zahlreichen Untersuchungen über die bei Ausdehnung der Gase unter verschiedenen Umständen stattfindenden Wärmewirkungen. Da Regnault das baldige Erscheinen der ausführlichen Mittheilungen (2), auf welche derselbe mehrfach verweisen muß, in Aussicht stellt, so verschieben wir bis dahin den näheren Bericht.

Ausdehnung  
der Gase.

J. Moutier (3) hat, unter der Voraussetzung, daß die absolute specifische Wärme der Gase d. h. der nach Abzug der für innere und äußere Arbeit verbrauchten Antheile der specifischen Wärme bleibende Rest der letzteren der Zahl der die Gase zusammensetzenden Atome proportional sei (4), die bei Ausdehnung der Gase unter dem Druck einer Atmosphäre für innere Arbeit verbrauchten Wärmemengen für Wasserstoff, Luft und Kohlensäure mit einander verglichen und gefunden, daß dieselben von Wasserstoff zu Luft zu Kohlensäure wachsen. Fernere Betrachtungen Moutier's (5) über die Ausdehnung der Gase enthalten ebenfalls nichts Neues.

A. Cazin (6) hat weitere (7) Versuche über die Ausdehnung von Luft und Kohlensäure, für welche Er den Druck bis zu 9 Atmosphären steigerte, näher beschrieben und die Beobachtungsergebnisse mitgetheilt und besprochen.

Ausdehnung  
von Flüssig-  
keiten durch  
Erwärmung.

F. Rossetti (8) hat Seine (9) Versuche über die Ausdehnung zunächst des destillirten Wassers bis zu bedeutend weiteren Temperaturgrenzen ausgedehnt und zwar 43 Beobachtungen zwischen  $-6^{\circ}$  und  $+100^{\circ}$  angestellt.

(1) Compt. rend. LXIX, 780 bis 801; theilweise in N. Arch. ph. nat. XXXVI, 267. — (2) Im Recueil des Mémoires de l'Académie, t. XXXVII, nach einer in Compt. rend. LXIX, 749 befindlichen Bemerkung. — (3) Compt. rend. LXVIII, 95. — (4) Vgl. Buff sowie Clausius, Jahresber. f. 1860, 42; Naumann, Jahresber. f. 1867, 61; Horstmann sowie Budde, diesen Bericht S. 87. — (5) Compt. rend. LXIX, 1137. — (6) Compt. rend. LXIX, 400; Phil. Mag. [4] XXXVIII, 322. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1864, 58. — (8) Ann. chim. phys. [4] XVII, 370; Pogg. Ann. Ergänzungsbd. V, 258. — (9) Vgl. Jahresber. f. 1867, 45.

Nach einer Zusammenstellung der bezüglichlichen Ergebnisse von Kopp (1), 1847; Pierre (2), 1845—1852; Despretz (3), 1839; Hagen (4), 1855; Matthiessen (5), 1866; Rossetti 1866 und 1868 (6); Weidner (7), 1866; Kremers (8), 1861; stellt Rossetti Seine Resultate in einer Tabelle zusammen, welche die betreffenden Werthe zwischen  $-10^{\circ}$  und  $+100^{\circ}$  von Grad zu Grad giebt. Nachstehend ist dieselbe bis  $31^{\circ}$  vollständig und von da ab im Auszug wiedergegeben :

Ausdehnung  
von Flüssig-  
keiten durch  
Erwärmung.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 66; vgl. auch Jahresber. f. 1851, 53. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 60. — (3) Jahresber. f. 1865, 23. — (4) Jahresber. f. 1856, 49. — (5) Jahresber. f. 1865, 22. — (6) Jahresber. f. 1868, 46. — (7) Jahresber. f. 1866, 101. — (8) Jahresber. f. 1861, 62.

Ausdehnung  
von Flüssig-  
keiten durch  
Erwärmung.

Dichten und Volume des Wassers.

$d_t$  = Dichte bei  $t^{\circ}$ ,  $d_0 = 1$ ;  $D_t$  = Dichte bei  $t^{\circ}$ ,  $D_4 = 1$ ;  
 $v_t$  = Volum bei  $t^{\circ}$ ,  $v_0 = 1$ ;  $V_t$  = Volum bei  $t_0$ ,  $V_4 = 1$ .

t	$d_t$	$v_t$	$D_t$	$V_t$
— 10 <sup>0</sup>	0,998274	1,001729	0,998145	1,001858
— 9	556	449	427	575
— 8	814	191	685	317
— 7	9040	0963	911	089
— 6	247	756	9118	0883
— 5	428	573	298	702
— 4	584	416	455	545
— 3	719	281	590	410
— 2	832	168	703	297
— 1	926	74	797	203
0	1,000000	1,000000	871	129
1	57	0,999943	928	72
2	98	902	969	31
3	120	880	991	9
4	129	871	1,000000	1,000000
5	119	881	0,999990	10
6	099	901	970	30
7	062	938	933	67
8	015	985	886	114
9	0,999953	1,000047	824	176
10	876	124	747	253
11	784	216	655	345
12	678	322	549	451
13	559	441	430	570
14	429	572	299	701
15	289	712	160	841
16	131	870	002	999
17	8970	1031	8841	1160
18	782	219	654	348
19	588	413	460	542
20	388	615	259	744
21	176	828	047	957
22	7953	2049	7826	2177
23	730	276	601	405
24	495	511	367	641
25	249	759	120	888
26	6994	3014	6866	3144
27	732	278	603	408
28	460	553	331	682
29	179	835	051	965
30	5894	4123	5765	4253
31	0,99560	1,00442	0,99547	1,00455
35	431	572	418	586
40	248	757	235	770
50	8833	1181	8820	1195
60	351	677	338	691
70	7807	2243	7794	2256
80	206	874	194	887
90	6568	3554	6556	3567
100	0,95878	1,04300	0,95865	1,04312

Für das Volum des Wassers bei verschiedenen Temperaturen erhielt Rossetti sehr gute Resultate von der Formel

$$V_t = 1 + A (t - 4)^3 - B (t - 4)^{3,6} + C (t - 4)^5,$$

$$A = 0,00000837991, \quad B = 0,000000378702, \quad C = 0,0000000224329,$$

indem die Unterschiede der berechneten und der aus den Versuchen abgeleiteten Werthe sich auf die 6. Decimale in der Nähe des Dichtigkeitsmaximums und für hohe Temperaturen sich auf die 5. Decimale erstrecken.

Rossetti hat ferner hinsichtlich des Dichtigkeitsmaximums (1) acht Lösungen von Chlornatrium in destillirtem Wasser und zwei Proben von Seewasser aus dem adriatischen Meer untersucht und auch den Gefrierpunkt einer jeden dieser Lösungen bestimmt. Folgende Tabelle enthält die Ergebnisse :

Dichtigkeits-  
maximum von  
Salzlösungen.

Lösungen von Chlornatrium :

Gewicht des aufgelösten Salzes für 100 P	Dichte bei 0° d <sub>0</sub>	Dichtig- keits- maxi- mum d <sub>r</sub>	Tempe- ratur des Maxi- mums T	Ge- frier- punkt C	Ernie- drigung d. Maxi- mums A	$\frac{A}{P}$	$\frac{C}{P}$
0	1,000000	1,000130	+ 4,00°	0,00°	— 0,00	—	—
0,5	1,003925	1,003988	+ 3,00	— 0,32	— 1,00	— 2,00	— 0,64
1	1,007634	1,007666	+ 1,77	— 0,65	— 2,23	— 2,23	— 0,65
2	1,015366	1,015367	— 0,58	— 1,27	— 4,58	— 2,29	— 0,63
3	1,023530	1,023583	— 3,24	— 1,90	— 7,24	— 2,41	— 0,63
4	1,030669	1,030890	— 5,63	— 2,60	— 9,63	— 2,41	— 0,65
6	1,045975	1,046952	— 11,07	— 3,91	— 15,07	— 2,51	— 0,65
7			— 13,69	— 4,60	— 17,69	— 2,53	— 0,65
8		1,063102	— 16,62	— 5,12	— 20,62	— 2,58	— 0,64
Wasser des adriatischen Meers vom Juni	1,0266987	1,026774	— 3,21	— 1,90			
Wasser des adriatischen Meers vom November	1,0281413	1,0282614	— 3,90	— 2,10			

(1) Vgl. Neumann, Jahresber. f. 1861, 59.

Ausdehnung  
des Quecksil-  
bers und Ver-  
gleichung des  
Luft- und  
Quecksilber-  
thermo-  
meters.

J. Bosscha jr. (1) hat die Abhängigkeit der absoluten Ausdehnung des Quecksilbers von der Temperatur durch eine Formel ausgedrückt, welche viel mehr den Beobachtungswerthen von Regnault entspricht als die von Letzterem selbst gegebene Formel. Derselbe hat ferner in gleicher Weise den Gang des Quecksilberthermometers mit demjenigen des Luftthermometers verglichen und kommt zu dem Ergebniss, dass die von Regnault zwischen  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  zu  $\frac{1}{10000}$  eines Centigrads angeschlagene Abweichung in einem angeführten Beispiele das 300fache betrage und dass zwei sorgfältig calibrierte Thermometer mit genau übereinstimmenden Eis- und Siedepunkten zwischen  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  Unterschiede von nahe  $\frac{1}{2}$  Centigrad zeigen können, indem zwischen  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  Thermometer von gewöhnlichem Glas alle höher zeigen als das Luftthermometer, und die Thermometer von Krystallglas von Choisy-le-Roi niedriger, was Regnault entgangen sei, weil dessen Berechnungen eine hinreichende Annäherung nicht erlaubten. Daher seien alle durch Regnault für specifische und latente Wärmen erhaltenen Zahlenwerthe unsicher und seien zu ihrer nothwendigen Correction die angewandten Thermometer genau mit dem Luftthermometer zu vergleichen.

Regnault (2) lässt den Ausführungen von Bosscha eine eingehende Erwiderung folgen. Nachdem Er einer besseren Formel für die absolute Ausdehnung des Quecksilbers zugestimmt hat, erörtert Er den Gang von Thermometern aus verschiedenen Glassorten und erwähnt, dass für die seit 20 Jahren von Ihm angewandten Thermometer aus gewöhnlichem, etwas Blei enthaltendem Glase die grösste Abweichung von dem Luftthermometer bei  $55^{\circ}$  niemals  $\frac{1}{10}$  Grad erreicht habe. Jedes Quecksilberthermo-

(1) Arch. néerl. IV, in zwei Abhandlungen; Pogg. Ann. Ergänzungsbd. V, 276; im Ausz. Compt. rend. LXIX, 875; Dingl. pol. J. CXCV, 55. —

(2) Compt. rend. LXIX, 879; im Ausz. Dingl. pol. J. CXCV, 58.



meter, das zu genauen Versuchen dienen solle, müsse zuvor mit dem Luftthermometer verglichen werden, und das habe Er immer gethan sowohl zwischen  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  als für höhere Temperaturen; die in den Mémoires de l'Académie t. XXVI veröffentlichten Tabellen sollten einzig und allein den Unterschied in dem Gange der Quecksilberthermometer zeigen, dieselben seien nur für Gewichtsthermometer anwendbar, für welche sie gemacht seien. Hierauf beschreibt Regnault, wie Er mit seinen Quecksilberthermometern verfährt, damit die Physiker danach beurtheilen, welcher Grad des Zutrauens in dieser Hinsicht in Seine Messungen zu setzen sei. Dieses einzig genaue Verfahren der Anfertigung und Vergleichung mit dem Luftthermometer habe Er stets angewandt und man finde die Beschreibung derselben schon in Seiner Arbeit über die specifische Wärme der Gase, bei welcher Er zum erstenmal nicht unmittelbar das Luftthermometer angewendet habe; Er könne daher behaupten, daß in dieser Hinsicht Seine Versuchsergebnisse keiner Correction zu unterziehen seien.

Ausdehnung  
des Queck-  
silbers und  
Vergleichung  
des Luft- und  
Quecksilber-  
thermo-  
meters.

Bosscha (1) hält in einer Replik die Behauptung aufrecht, daß Regnault den Abweichungen des Luft- und Quecksilberthermometers zwischen  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  nicht die verdiente Beachtung geschenkt habe, und bringt hierfür aus Regnault's Schriften Belege bei. Auf weitere Zweifel bezüglich calorimetrischer Untersuchungen Regnault's, die theilweise älter als 20 Jahre seien, werde hier nur verwiesen.

H. Fizeau (2) theilt über die Ausdehnung fester Körper durch Wärme neue Beobachtungen mit, welche nach dem früher von Ihm (3) beschriebenen Verfahren an-

Wärmeaus-  
dehnung  
fester Körper.

(1) Arch. néerland. IV, 461. — (2) Compt. rend. LXVIII, 1125; Pogg. Ann. CXXXVIII, 26. — (3) Jahresber. f. 1865, 20. Bezüglich der übrigen Versuchsergebnisse Fizeau's vgl. Jahresber. f. 1865, 21; 1866, 26; 1867, 43; 1868, 48.

Wärmeaus-  
dehnung  
fester Körper.

gestellt sind. In Bezug auf die Ausdehnungserscheinungen zerfallen die Körper in zwei verschiedene Kategorien: die eine enthält die Körper, welche im regulären System krystallisiren, die andere alle diejenigen, welche nach irgend einem anderen System krystallisiren. Ein Metall der ersten Kategorie kann geschmolzen und zu einem mehr oder weniger krystallinischen Zain ausgegossen werden, ohne daß es aufhört in allen Richtungen eine und dieselbe Ausdehnung zu zeigen, so gut wie jeder seiner krystallinischen Bestandtheile. So verhalten sich Gold, Silber, Kupfer, Platin, Iridium, Blei, Eisen, Nickel, Kobalt, Magnesium, Aluminium und einige andere Metalle, deren sehr constante Ausdehnungen nicht von einem Probestück zum anderen schwanken. Dem ist aber nicht so bei den Metallen der zweiten Kategorie, wie Zinn, Zink, Cadmium, Indium, Wismuth, Antimon, Tellur und mehreren anderen. Diese Metalle zeigen bekanntlich als einzelne Krystalle ungleiche Ausdehnungen in verschiedenen Richtungen, und wenn man sie zu Zainen ausgießt, so sind diese aus verschiedenen gelagerten Krystallen gebildet, die jedoch fast immer in größerer Anzahl in gewissen Richtungen liegen. Daraus folgen ungleiche Ausdehnungen in verschiedenen Richtungen, ein Umstand, welcher die Abweichungen erklärt, welche verschiedene Probestücke desselben Metalls dieser Kategorie darbieten. Ist die Krystallisation ganz verworren und sind die Krystalle sehr klein, so wird zwar die Ausdehnung nach allen Richtungen gleich und gleich der mittleren Ausdehnung, allein dieser Fall ist selten, und Fizeau gelangte bei diesen Metallen nur dann zu recht sicheren Resultaten, wenn er diese Art von Homogenität künstlich erzeugte durch Comprimiren des zuvor gepulverten oder fein zerfeilten Metalls. Solche Bestimmungen wurden ausgeführt namentlich für Zinn, Zink und Cadmium, welche sich dann wie ein zum regulären System gehöriges Metall verhielten. Die Temperaturgrenzen, zwischen welchen die Messungen im Allgemeinen ausgeführt wurden, waren 20°

und 80°, die Längen der beobachteten Probestücke gingen von 2 bis 16<sup>mm</sup>, Dimensionen, welche als etwas gering betrachtet werden könnten, wenn nicht das Instrument noch Längenveränderungen von  $\frac{1}{30000}$ <sup>mm</sup> angäbe. In folgender Zusammenstellung bedeutet  $\alpha_{\vartheta}^{\text{lin}} = 40^\circ$  den linearen Ausdehnungscoefficienten bei 40°;  $\frac{\Delta\alpha}{\Delta\vartheta}$  den bei einer Temperaturerhöhung von 1° erfolgenden mittleren Zuwachs des Ausdehnungscoefficienten in Hundertmillionteln; 0° bis 100° die Verlängerung der Längeneinheit berechnet von 0° bis 100° nach der Formel  $100 (\alpha_{\vartheta}^{\text{lin}} = 40^\circ + 10 \frac{\Delta\alpha}{\Delta\vartheta})$ .

Wärmeaus-  
dehnung  
fester Körper.

S u b s t a n z e n	$\alpha_{\vartheta}^{\text{lin}} = 40^\circ$	$\frac{\Delta\alpha}{\Delta\vartheta}$	von 0° bis 100°
Diamant . . . . .	0,00000118	1,44	0,000132
Gaskohle . . . . .	0,00000540	1,10	0,000551
Graphit, von Batongol . . . . .	0,00000786	1,01	0,000796
Anthracit, von Pennsylvanien . . . . .	0,00002078	— 8,15	0,001996
Steinkohle, von Charleroy . . . . .	0,00002782	2,95	0,002811
Paraffin, von Rangoon, bei 56° schmelz. . . . .	0,00027854	99,26	
Silicium, geschmolzen . . . . .	0,00000763	1,69	0,000780
Schwefel, von Sicilien <sup>1)</sup> . . . . .	0,00006413	33,48	0,006748
Selen, geschmolzen . . . . .	0,00003680	11,15	0,003792
Tellur, geschmolzen . . . . .	0,00001675	5,75	0,001732
Arsen, sublimirt, in verworrenen Krystallen . . . . .	0,00000559	4,32	0,000602
Osmium, halbgeschmolzen . . . . .	0,00000657	2,18	0,000679
Ruthenium, halbgeschmolzen, poröse . . . . .	0,00000963	2,81	0,000991
Palladium, geschmiedet, angelassen . . . . .	0,00001176	1,32	0,001189
Rhodium, halbgeschmolzen . . . . .	0,00000850	0,81	0,000858
Iridium, geschmolzen . . . . .	0,00000700	0,79	0,000708
Platin, geschmolzen . . . . .	0,00000899	0,78	0,000907
Platin-Iridium <sup>2)</sup> , geschmolzen . . . . .	0,00000884	0,76	0,000892
Gold, geschmolzen . . . . .	0,00001443	0,83	0,001451
Silber, geschmolzen . . . . .	0,00001921	1,47	0,001936
Kupfer {gediegenes vom Lac superior . . . . .	0,00001690	1,83	0,001708
{künstliches . . . . .	0,00001678	2,05	0,001698
Messing <sup>3)</sup> . . . . .	0,00001859	1,96	0,001879
Bronze <sup>4)</sup> . . . . .	0,00001782	2,04	0,001802
Nickel {reducirt durch Wasserstoff . . . . .	0,00001279	0,71	0,001286
Kobalt {und comprimirt . . . . .	0,00001236	0,80	0,001244

<sup>1)</sup> Mittlere nach dem Winkel von 54°44' gegen die drei Axen des Krystalls; vgl. Jahresber. f. 1868, 52. — <sup>2)</sup> Ir = 0,1. Metall des zu diesen Versuchen angewandten Dreifusses mit Schraube; vgl. Jahresber. f. 1868, 49. — <sup>3)</sup> Kupfer = 71,5; Zink = 27,7; Zinn = 0,3; Blei = 0,5. — <sup>4)</sup> Kupfer = 86,3; Zinn = 9,7; Zink = 4,2.



n das Maximum 6 bis 6,8 erreiche, bei grossem n dagegen und geringem P sich zuweilen der Minimalgrenze 2,4 nähere. Entsprechendes gelte für die einfachen Körper, je nachdem, wie wohl bei allen Metallen, n 1 oder 2 betrage, wo das Gesetz von Dulong und Petit gelte, oder das Molecül aus mehreren Atomen bestehe. Das Molecül des Kohlenstoffs müsse nach seiner geringen spec. Wärme aus mehreren Atomen, und ferner müßten verschiedene Modificationen desselben von verschiedener Atomzahl bestehen.

Specifische  
Wärme.

Aug. Horstmann (1) macht darauf aufmerksam, daß Mendelejeff nach Seiner Abhandlung die Clausius'sche (2) Ansicht theile, es sei „die Menge der in einem Körper wirklich vorhandenen Wärme nur von der Temperatur und nicht von der Anordnung der Bestandtheile abhängig,“ und auf die wahre Wärmecapacität oder absolute spec. Wärme der Gase habe folglich die Anordnung der Bestandtheile auch keinen Einfluss, und nimmt Veranlassung, einige schon seit längerer Zeit niedergeschriebene Bemerkungen zu veröffentlichen, welche hauptsächlich dieselbe Ansicht einer widersprechenden Hypothese von A. Naumann (3) gegenüber vertheidigen sollen, nach welcher die wahre Wärmecapacität auch von der Anzahl der Molecüle abhängt, zu welcher gegebene Atome zusammen-treten. Indem Horstmann anerkennt, daß sich die aus der Beobachtung berechneten Werthe der spec. Wärme der Gase bei constantem Volum besser durch die Naumann'sche Formel ausdrücken lassen, als durch die der Clausius'schen Ansicht entsprechende, kommt Er zu dem Schluss, daß diese, nach Ihm nur scheinbare, Ueberlegenheit der Naumann'schen Hypothese gegenüber der Ansicht von Clausius nicht in's Gewicht falle gegen die

Specifische  
Wärme der  
Gase.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 723; Zeitschr. Chem. 1870, 219. — (2) Abhandlungen über mechan. Wärmetheorie, I, 264. — (3) Jahresber. f. 1867, 61.

Specifische  
Wärme der  
Gase.

von Ihm vorgebrachten theoretischen Gründe, von deren Wiedergabe wir hier um so mehr Abstand nehmen dürfen, als unterdeß E. Budde (1) in eingehender Weise die Unrichtigkeit der Horstmann'schen Betrachtung erwiesen hat, in einer im nächsten Jahrgang näher zu besprechenden Abhandlung, in welcher Derselbe zugleich auf den von Ihm angetretenen Beweis hinweist, daß in die Clausius'sche Ableitung Voraussetzungen aufgenommen seien, welche derselben ihre Beweiskraft rauben (2).

Specifische  
Wärme der  
Luft bei constantem  
Volum.

F. Kohlrausch (3) hat das Metallbarometer angewandt zur Bestimmung der specifischen Wärme der Luft bei constantem Volum. Der allgemein angenommene Werth ist aus der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles berechnet. An einer exacten directen Bestimmung fehlt es bis jetzt, denn die von Clément und Désormes sowie von Gay-Lussac und Welter angestellten Beobachtungen können nur als Annäherungen betrachtet werden, durch welche der Beweis geliefert worden ist, daß die fragliche Gröfse nicht weit von der durch Laplace be-

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1870, 726. — (2) Mein Verfahren der Zerlegung der gesammten lebendigen Kraft in solche der Molecularbewegung und solche der Atomenbewegung sowie der specifischen Wärme bei constantem Volum in Molecularbewegungswärme und Atomenbewegungswärme findet seine Berechtigung in dem bekannten, in den Lehrbüchern der Mechanik bewiesenen Satze, daß die gesammte lebendige Kraft eines Systems gleich ist der lebendigen Kraft der Bewegung des Schwerpunkts, vermehrt um diejenige der relativen Bewegung gegen den Schwerpunkt. Indem nun Horstmann dieses Verfahren für „gar nicht zulässig“ erklärte, verstieß Er gegen diesen Satz der Mechanik und mußte der von Ihm versuchte Beweis nothwendigerweise irrige Annahmen in sich schließen, wenn er zu dem erstrebten Ziele führen sollte. Deshalb schien mir der besondere Nachweis des von Horstmann begangenen Irrthums nicht geboten. Selbstverständlich kann es mich aber nur freuen, daß unterdeß ein Dritter, E. Budde, Veranlassung genommen hat, die Betrachtungen Horstmann's eingehend zu widerlegen. A. N. — (3) Pogg. Ann. CXXXVI, 618; Phil. Mag. [4] XXXVIII, 430; im Ausz. Ann. chim. phys. [4] XVII, 474; Instit. 1869, 264.

rechneten abweicht. Die genannten Beobachter haben bekanntlich bei diesen Versuchen die in einem abgesperrten Raume befindliche Luftmasse einer plötzlichen Dichtigkeitsänderung unterworfen, indem sie dieselbe während einer sehr kurzen Zeit mit einem grossen Reservoir von Luft unter einem anderen bekannten Drucke (meistens mit der Atmosphäre) in Verbindung setzten und haben die dabei stattfindende Temperaturänderung gemessen. Weil auch das empfindlichste Thermometer zu träge ist, um den raschen Aenderungen der Temperatur zu folgen, so wurde die abgesperrte Luftmenge selbst als Thermometer benutzt, indem man die Druckänderung beobachtete, welche sie bei Wiederherstellung der anfänglichen Temperatur (der Umgebung) erfuhr. Da die Druckänderung klein ist, so wurde dieselbe durch eine Wassersäule gemessen. Bei diesem Versuchungsverfahren ist es fraglich, erstens ob die Zeitdauer der Communication mit der Atmosphäre hinreichend kurz sei, um die schon während dieser Zeit eintretende Ausgleichung der Temperatur zu vernachlässigen, und zweitens ob nach einer so kurz dauernden Communication der anfängliche Druck im Recipienten genau gleich dem atmosphärischen ist. Kohlrausch hat deshalb, indem Er gegenüber den verhältnissmässig langdauernden Schwankungen einer Wassersäule als sehr feines Mittel zu Druckmessungen das jetzt mit grosser Vollkommenheit ausgeführte Metallbarometer anwandte, auf Anregung von W. Weber Versuche angestellt, welche nur als eine vorläufige Probe der Methode gelten und zur genaueren Wiederholung mit vollkommeneren Mitteln auffordern sollen. Das angewandte Instrument war ein in Millimeter getheiltes Pariser Barometer. Dasselbe wurde unter einen Recipienten von etwa 6 Liter Inhalt auf den Teller einer Luftpumpe gestellt. Die Luft unter dem Recipienten war durch Chlorcalcium ausgetrocknet, durch einen raschen Kolbenzug wurde die Luft im Recipienten verdünnt und sogleich durch einen Hahn abgesperrt. Der Zeiger des Barometers machte dabei

Specifische  
Wärme der  
Luft bei constantem  
Volum.

Specifische  
Wärme der  
Luft bei con-  
stantem  
Volum.

zuerst eine plötzliche Bewegung nach kleineren Zahlen und ging dann, zuerst rasch dann langsamer, um einige Theilstriche zurück. Während dieser Zeit gab ein Beobachter ein Zeichen, so oft er einen Vorübergang des Zeigers vor einem ganzen Theilstrich beobachtete; ein Zweiter notirte die dazugehörige Zeit. Wenn die Bewegung des Zeichers langsamer geworden war, wurden auch Unterabtheilungen des Theilstriches notirt. Nach Verlauf von 60 Secunden konnte eine Bewegung niemals mehr wahrgenommen werden, d. h. die Luftmasse hatte wieder die Temperatur der Umgebung angenommen. In der angegebenen Weise sind unter Assistenz von N i p p o l d sechs Versuchsreihen erhalten worden, nach welchen einer Temperaturerniedrigung von  $20,0^{\circ}$  auf  $15,65^{\circ}$  eine Ausdehnung der Luft um  $\frac{1}{20,88}$  ihres ursprünglichen Volums entspricht. Aus diesen Ergebnissen leitet K o h l r a u s c h das Verhältniß der specifischen Wärme bei constantem Druck zu derjenigen bei constantem Volum ab zu :

$$\frac{c}{c_1} = 1,302.$$

Die Beobachtungen wurden unter verschiedenen Verhältnissen wiederholt, nämlich mit gröfserer und geringerer Dichtigkeitsänderung, mit Compression der Luftmenge anstatt obiger Verdünnung, mit kürzerer Communicationsdauer (durch rasches Oeffnen und Schliesen eines Hahnes), endlich mit drei verschiedenen Barometern, worunter ein vortreffliches kleines englisches Instrument, und immer wurde derselbe Werth erhalten. K o h l r a u s c h sieht keinen Grund, weswegen das Resultat nicht mindestens das gleiche Vertrauen verdienen sollte, wie die älteren Versuche mit dem Wassermanometer. Indessen würde der gefundene Werth 1,302 in Widerspruch stehen mit der beobachteten Schallgeschwindigkeit und mit der für das mechanische Wärmeäquivalent angenommenen Zahl. Es würde aus ihm nämlich, die Dichtigkeit der trockenen Luft bei  $0^{\circ}$  und 760<sup>mm</sup> zu 0,0012934 angenommen, die Schall-



geschwindigkeit bei 0° zu 319,4<sup>m</sup> folgen. Das mechanische Aequivalent der Wärme würde, wenn man nach Regnault die specifische Wärme der Luft bei constantem Druck = 0,2377 setzt, gleich 532, und wenn man die von Delaroche und Bécarrd angegebene Zahl 0,2669 nimmt, gleich 473 Kilogramm-Meter sein. Die neuesten Versuche von Regnault (1) haben für die Schallgeschwindigkeit 330,3<sup>m</sup> geliefert, woraus  $\frac{c}{c_1} = 1,392$  und das mechanische Wärmeäquivalent ( $c = 0,2377$  gesetzt) gleich 437 Klgr.-M. folgen würde. Nach Kohlrausch dürfte es schwierig sein, in den obigen Messungen eine Fehlerquelle von diesem Betrage aufzufinden, wenn auch immerhin eine Wiederholung der Versuche wünschenswerth sei mit verbesserten instrumentellen Hilfsmitteln, welche Kohlrausch näher bezeichnet.

Specifische  
Wärme der  
Luft bei con-  
stantem  
Volum.

Aug. Kurz (2) suchte sich genaue Rechenschaft zu geben von den von Kohlrausch für die Berechnungen gebrauchten Formeln, und findet, daß die denselben zu Grunde liegenden theoretischen Annahmen der wirklichen Luftpumpe nicht entsprechen. Die Luft arbeite nicht, sondern man habe eher den berühmten Joule'schen Versuch vor sich, daß ein Luftquantum sich in ein Vacuum ausdehnen kann ohne Wärmeverlust.

Witte (3) hat in ähnlicher Weise wie Kohlrausch  $\frac{c}{c_1}$  das Verhältniß der specifischen Wärme der Luft bei constantem Druck zu derjenigen bei constantem Volum bestimmt. Derselbe wandte statt des Metallbarometers eine besondere, näher beschriebene und durch Zeichnung erläuterte Vorrichtung an, durch welche die Schwankungen gänz-

(1) Ueber welche nach Kohlrausch in Carl's Repertorium für physikalische Technik Bd. IV, S. 133 ein vorläufiger Bericht von Radau gegeben worden ist. — (2) Pogg. Ann. CXXXVIII, 335. — (3) Pogg. Ann. CXXXVIII, 155.

lich vermieden wurden, und findet aus Seinen Beobachtungen :

$$\frac{c}{c_1} = 1,356.$$

Specifische  
Wärme ge-  
sättigter  
Dämpfe.

J. A. Groshans (1) hat einen Aufsatz mit der Ueberschrift „über die specifische Wärme der gesättigten Dämpfe“ veröffentlicht, der bezüglich des überschriebenen Gegenstandes Nichts lehrt, sondern in Wirklichkeit nur, ohne nähere betreffende Hinweisung, ein Ergebniss der mechanischen Wärmetheorie (2) wiederholt und mit diesem dem Namen aber nicht der Sache nach die specifische Wärme verknüpft.

Wärmecapa-  
cität des  
Wassers.

L. Pfaunder und H. Platter (3) hatten die Wärmecapazität des Wassers in der Nähe seines Dichtigkeitsmaximums untersucht. Durch die angestellten Mischungsversuche waren Dieselben zu Resultaten gelangt, die Sie übrigens noch nicht als definitive angesehen wissen wollten und aus welchen hervorging, dass die Wärmecapazität des Wassers in der Nähe seines Dichtigkeitsmaximums eine grössere sei und das zwischen 6° und 7° liegende Maximum derselben um nahezu  $\frac{1}{3}$  abweiche. Unterdeß veröffentlichte Versuche von Hirn (4), welcher derselben Wassermasse nach und nach unter sich gleiche Wärmemengen zuführte und die jedesmalige Temperaturerhöhung maß, widerlegten die Resultate dieser Mischungsversuche. Gleichfalls ließen Messungen von Jamin und Amaury (5), die sich auf Anwendung eines electrischen Stromes (6)

(1) Ann. Chem. Pharm. CLI, 90. — (2) Vgl. bezüglich desselben z. B. G. Zeuner, mechanische Wärmetheorie 1866, S. 274 und ferner das. S. 291. — (3) Besondere, gelegentlich der Naturforscherversammlung zu Innsbruck 1869 ausgegebene Schrift; Pogg. Ann. CXL, 574; Chem. Centr. 1870, 693. — (4) Compt. rend. LXX, 592. — (5) Compt. rend. LXX, 661. — (6) Pfaunder macht die Bemerkung, dass die von Ihm, vgl. diesen Bericht S. 98, beschriebene Methode der Ermittlung der Wärmecapazität durch Anwendung eines electrischen Stromes über ein Jahr später von Jamin unabhängig aufgefunden worden sei.

gründeten, kein Maximum erkennen, sondern ergaben die Capacität constant. Auch Regnault (1) machte Mittheilungen über frühere, nach zwei verschiedenen Methoden ausgeführte Versuche, welche die Existenz solcher Abweichungen angedeutet, dieselben aber so gering ergeben hatten, daß Er von einer Veröffentlichung abgestanden war. Nachdem inzwischen Pfaundler und Platter (2) selbst durch Anwendung des electrischen Stromes die Wärmecapacität des Wassers sehr nahe constant gefunden hatten, suchten und fanden Dieselben eine Fehlerquelle Ihrer Mischungsversuche. Dieselbe beruht darauf, daß beim Einsenken eines feinen, zuvor in wärmerem Wasser gestandenen Thermometers in kälteres Wasser die Quecksilberkuppe zu hoch stehen bleibt. Umgekehrt bleibt sie zu tief beim Ueberlangen in wärmeres Wasser. Erschüttern des Instruments verkleinert den Fehler nur, hebt ihn aber nicht auf. Die besonderen Versuchsumstände, unter welchen sich der Fehler zudem vervielfältigt geltend machte, erklären die erhaltenen Resultate. Neue unter sonach angezeigten Vorsichtsmaßregeln ausgeführte Messungen nach der Mischungsmethode ergaben noch immer Abweichungen in derselben Richtung wie die früheren Messungen. Dieselben sind aber zu klein, um mittels der Quecksilberthermometer mit wünschenswerther Sicherheit nachgewiesen werden zu können. Somit führen die neuen Messungen von Pfaundler und Platter zu Resultaten, welche mit denen von Regnault, von Hirn und von Jamin und Amaury in keinem Widerspruche stehen.

Wärmecapacität des Wassers.

J. H. Schüller (3) hat Bestimmungen specifischer Wärmen von Salzlösungen von verschiedenem Salzgehalt ausgeführt. Das angewandte Verfahren ist wesentlich das

Specifische Wärme von Salzlösungen.

(1) Compt. rend. LXX, 664. — (2) Wien. Acad. Ber. LXII (zweite Abth.), 379 bis 392. — (3) Pogg. Ann. CXXXVI, 70, 235; im Ausz. Ann. chim. phys. [4] XVII, 478; N. Arch. ph. nat. XXXV, 39.

Specifische  
Wärme von  
Salzlösungen.

von Kopp (1), jedoch mit den von Wüllner (2) angegebenen Abänderungen. In folgenden Tabellen sind die Ergebnisse zusammengestellt :

1. Specifische Wärme der Kochsalzlösungen :

Salz - Proc.	5	10	15	20	25	30	33,6	35
Spec. Wärme	0,9306	0,8909	0,8606	0,8304	0,8079	0,7897	0,7752	0,7718

2. Specifische Wärme der Chlorkaliumlösungen :

Salz - Proc.	4	8	12	16	20	24	28	32
Spec. Wärme	0,9558	0,9140	0,8876	0,8503	0,8195	0,7985	0,7680	0,7476

3. Specifische Wärme der Chlorammoniumlösungen :

Salz - Proc.	10	20	30	37
Spec. Wärme	0,9100	0,8403	0,7946	0,7644

4. Specifische Wärme der Lösungen des schwefels. Natrons :

Salz - Proc.	40	30	25	20	15	10
Spec. Wärme	0,8074	0,8320	0,8523	0,8704	0,8959	0,9253

5. Specifische Wärme der Jodnatriumlösungen :

Salz - Proc.	40	30	20	10
Spec. Wärme	0,7343	0,7811	0,8408	0,9135

6. Specifische Wärme der Lösungen des salpeters. Natrons :

Salz - Proc.	50	40	30	20	10
Spec. Wärme	0,7673	0,7998	0,8341	0,8768	0,9320

7. Specifische Wärme der Lösungen des salpeters. Kalis :

Salz - Proc.	30	20	10
Spec. Wärme	0,8090	0,8589	0,9182

Wie Schüller schliesslich bemerkt, lässt sich irgend eine Beziehung zwischen den specifischen Wärmen der Lösungen und den sonstigen Eigenschaften der Salze nicht erkennen.

A. Dupré und F. J. M. Page (1) haben für Mischungen von Aethylalkohol und Wasser die specifische Wärme (2) und Mischungswärme, die Siedepunkte und Capillarattraction, die Wärmeausdehnung und Zusammenrückbarkeit untersucht. Nachstehende Tabellen enthalten die Ergebnisse. Die „berechneten“ Werthe sind unter der Voraussetzung abgeleitet, daß der Einfluß eines Bestandtheils der Mischung auf die betreffende Eigenschaft proportional seiner Gewichtsmenge sei.

Spec. Wärme  
und andere  
physikalische  
Eigenschaf-  
ten der Mi-  
schungen von  
Alkohol und  
Wasser.

*Specifische Wärme* der Mischungen von Alkohol und Wasser (3) :

Gew. - Proc. an absol. Alkohol	Specifische Wärme bezogen auf Wasser = 100		Unterschied
	gefunden.	berechnet	
5	101,502		
10	103,576	96,043	+ 7,533
20	104,862	92,086	12,776
30	102,602	88,129	14,473
40	96,805	84,172	12,633
45	94,192	82,193	11,999
50	90,633	80,215	10,418
60	84,382	76,258	8,074
70	78,445	72,301	6,144
80	71,690	68,344	3,346
90	65,764	64,387	1,377
100	60,430		

(1) Phil. Trans. 1869, 591 bis 614; Lond. R. Soc. Proc. XVII, 333; im Ausz. Phil. Mag. [4] XXXVIII, 158; N. Arch. ph. nat. XXXIX, 58; Pogg. Ergänzungsbd. V, 221; Chem. Centr. 1870, 710. — (2) Aus den in der ausführlichen Abhandlung angegebenen Einzelheiten der Untersuchung auf spec. Wärme geht hervor, daß Dupré und Page die letztere nach dem im Jahresber. f. 1868, 70 aufgeführten falschen Sätzen in Wirklichkeit nicht abgeleitet haben. Um so erstaunlicher ist diese von Dupré und Page im Ausz. Phil. Mag. [4] XXXV, 464 gegebene Fassung der Grundlagen, die weder an sich Richtiges einschließt, noch auch der wirklich eingehaltenen Ableitung der Versuchswerthe entspricht. A. N. — (3) Dupré und Page machen darauf aufmerksam, daß die von Schnidaritsch, Jahresber. f. 1869, 440, gefundenen Werthe beträchtlich von den Ihrigen abweichen. Die ersteren sind durchgehends kleiner als die spec. Wärme des Wassers, während die Ihrigen bis zu 36 pC. Alkohol aufwärts die spec. Wärme des Wassers übertreffen.

Spec. Wärme  
und andere  
physikalische  
Eigenschaften  
der Mischun-  
gen von Al-  
kohol und  
Wasser.

Mischungswärme für Alkohol und Wasser :

Gew.-Proc. an absol. Alkohol	Calorien für 5 <sup>r</sup> Mischung
90	7,7025
80	12,4775
70	18,8200
60	27,2620
50	35,5850
45	38,8095
40	44,8630
30	47,9800
20	43,9545
10	26,6850

Siedepunkt der Mischungen von Alkohol und Wasser :

Gew.-Proc. an absol. Alkohol	S i e d e p u n k t		Unterschied
	beobachtet	berechnet	
0	99,4		
10	90,98	97,25	— 6,27
20	86,50	95,10	— 8,60
30	84,01	92,95	— 8,94
40	82,52	90,90	— 8,38
45	81,99	89,72	— 7,73
50	81,33	88,60	— 7,27
60	80,47	86,50	— 6,03
70	79,61	84,35	— 4,74
80	78,84	82,20	— 3,36
90	78,01	80,05	— 2,04
100	77,89		

Capillarerhebung der Mischungen von Alkohol und Wasser in einer Röhre von 0,584<sup>mm</sup> Durchmesser, bei 16° :

Gew.-Proc. Alkohol	H ö h e		Relative Molecular- attraction	Höhe berechnet	Unterschied
	beobachtet	bezogen auf Wasser = 100			
0	49,47	100	100	100	
10	34,22	69,17	68,07	93,11	—25,04
20	27,92	56,43	54,83	86,22	31,39
30	23,84	48,19	46,15	79,34	33,19
40	22,41	45,30	42,56	72,45	29,89
45	21,64	43,74	40,64	69,00	28,36
50	21,24	42,93	39,43	65,56	26,13
60	20,93	42,30	37,89	58,68	20,79
70	20,66	41,76	36,42	51,79	15,37
80	20,43	41,29	35,03	44,90	9,87
90	20,06	40,54	33,35	38,02	4,67
100	19,40	39,21	31,13	31,13	

*Ausdehnung* der Mischungen von Alkohol und Wasser abgeleitet aus den beobachteten spec. Gewichten :

Spec. Wärme und andere physikalische Eigenschaften der Mischungen von Alkohol und Wasser.

Gew. - Proc. Alkohol	Volum bei 10°	Volum bei 20°		Unterschied
		gefunden	berechnet	
0	100	100,154	100,154	
10	100	100,212	100,272	— 0,060
20	100	100,405	100,386	+ 0,019
30	100	100,632	100,489	+ 0,143
40	100	100,783	100,601	+ 0,182
45	100	100,827	100,652	+ 0,175
50	100	100,868	100,700	+ 0,168
59,77	100	100,914	100,789	+ 0,125
69,70	100	100,980	100,874	+ 0,106
79,81	100	101,020	100,954	+ 0,066
89,89	100	101,052	101,034	+ 0,018
100,00	100	101,088	101,088	

*Zusammendrückbarkeit* der Mischungen von Alkohol und Wasser für den Druck einer Atmosphäre :

Gew. - Proc. Alkohol	Temperatur	Zusammendrückung		Unterschied
		gefunden	berechnet	
0	9	0,00004774	0,00004774	
10	11,2	0,00004351	0,00005387	— 0,00001036
20	11,5	0,00003911	0,00005998	0,00002087
30	10,2	0,00003902	0,00006584	0,00002682
40	9	0,00004347	0,00007118	0,00002771
45	8	0,00004608	0,00007364	0,00002756
50	9	0,00004878	0,00007600	0,00002722
59,77	10	0,00005620	0,00008029	0,00002409
69,70	10,1	0,00006159	0,00008426	0,00002267
79,81	9,6	0,00006942	0,00008775	0,00001833
89,89	11,1	0,00007950	0,00009140	0,00001190
100,00	9,7	0,00009349	0,00009349	

Dupré und Page machen darauf aufmerksam, daß im Ganzen die physikalischen Eigenschaften der Mischungen von Aethylalkohol und Wasser ihre größte Abweichung von den theoretischen Werthen irgendwo zwischen 30 und 45 Gew. - pC. Alkohol erreichen; 30 pC. entsprechen nahezu der Formel  $C_2H_5\theta + 6H_2\theta$  (= 29,87 pC.), 45 pC. nahezu der Formel  $C_2H_5\theta + 3H_2\theta$  (= 46 pC.). Durch

Division der durch 5<sup>r</sup> irgend einer Mischung entwickelten Anzahl von Calorien mit 3,411 ergebe sich die Erhebung der spec. Wärme derselben Mischung über die theoretische und durch Division der Depression der Capillarattraction mit 3,6 erhalte man die Depression des Siedepunkts.

Neue Methode  
zur Bestim-  
mung der  
Wärmecapa-  
cität von  
Flüssigkeiten.

L. Pfaundler (1) giebt eine neue Methode zur Bestimmung der Wärmecapacität von Flüssigkeiten, welche auf folgendem Princip beruht: Taucht man in zwei gleiche Calorimeter, die mit gleichen Gewichten verschiedener Flüssigkeiten gefüllt sind, je eine Drahtspirale von gleichem Leitungswiderstande und leitet dann durch beide einen und denselben electrischen Strom, so sind die dadurch hervorgebrachten Wärmemengen gleich groß und daher die Temperaturerhöhungen den Wärmecapacitäten umgekehrt proportional. Derselbe beschreibt den durch Zeichnung versinnlichten Apparat sowie die Ausführung und Berechnung der Versuche; Er vermeidet den aus der ungleichen Aenderung der Leitungsfähigkeit der Metalle bei ungleichem Ansteigen der Temperatur in beiden Calorimetern entspringenden Fehler, welcher größer ist als die übrigen unvermeidlichen Fehler der Methode, indem Er gemäß dem durch einen vorläufigen Versuch bestimmten angenäherten Werth der Wärmecapacität der zu untersuchenden Flüssigkeit die Menge der letzteren so groß wählt, daß ihr Wasserwerth eben so viel beträgt, wie der des Wassers im anderen Calorimeter. Dadurch werden auch die Wärmeverluste an die Umgebung nahe gleich. Auch durch die Vertauschung der Calorimeter und Berechnung des Mittels läßt sich noch größere Genauigkeit erzielen. Pfaundler führt schließlich Beispiele und Controlversuche auf, wonach die Methode so genaue Werthe giebt, als sie mit den gegebenen Thermometern von einem möglichen Fehler von 0,02° überhaupt geben konnte.

(1) Wien. Acad. Ber. LIX (zweite Abth.), 145; im kurz. Ausz. Instit. 1869, 152.



Rankine (1) theilt unter Bezugnahme auf Seine (2) <sup>Wärmeenergie von Molecularwirbeln.</sup> früheren Entwicklungen in einem Aufsatz über die Wärmeenergie von Molecularwirbeln die Hauptschlussfolgerungen mit, welche Er abgeleitet hat aus dem Satze, daß die thermometrische Wärme besteht in einer Bewegung der Körpertheilchen in kreisförmigen Strömen mit einer entweder constanten oder periodisch schwankenden Geschwindigkeit.

L. Troost und P. Hautefeuille (3) haben mittels <sup>Umwandlungswärme einiger isomerer Körper.</sup> des Calorimeters von Favre und Silbermann (4) Wärmeerscheinungen untersucht, welche die Aenderung isomerer Zustände begleiten. Bei der Umwandlung von 1<sup>re</sup> *Cyansäure* in *Cyamelid* werden 410 Wärmeeinheiten entwickelt. 1<sup>re</sup> *Cyamelid* absorbirt beim Uebergang in *Cyanursäure* 76 Wärmeeinheiten, wie aus der Vergleichung der bei der Umwandlung beider Körper in Kaliumcyanurat frei werdenden Wärmemengen hervorging. Die letztere allotropische Aenderung ist im Gegensatz zu der gewöhnlichen Erfahrung von einer Verminderung der gegen 20° beobachteten Dichte begleitet, wie die Vergleichung folgender Zahlen lehrt :

## Dichten der Cyanursäure

bei 0°	1,768
„ 19	2,500
„ 24	2,228
„ 48	1,725

## Dichten des Cyamelids

bei 0°	1,974
„ 24	1,774

Wie man sieht ist diese Abweichung mit der Existenz eines Dichtigkeitsmaximums verknüpft. — Von der allgemeinen Regel, daß die dichtere Varietät eines Körpers die geringere Wärmemenge enthält, welche die Versuche von Ch. Sainte-Claire Deville mit weichem, octaëdrischem und prismatischem Schwefel bestätigen, macht der amorphe,

(1) Phil. Mag. [4] XXXVIII, 247. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 39. — (3) Compt. rend. LXIX, 48; Instit. 1869, 210; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] XIII, 87; Zeitschr. Chem. 1869, 497. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1853, 11.

Umwand-  
lungswärme  
einiger isome-  
rer Körper.

in Schwefelkohlenstoff unlösliche *Schwefel* eine Ausnahme, indem dessen Dichte von den Verfassern zu 2,046 gefunden wurde, also niedriger als die Dichte 2,07 des octaëdrischen Schwefels, während der amorphe Schwefel beim Verbrennen weniger Wärme entwickelt als der octaëdrische. — Nach Favre verliert ein Aeq. glasartiger *arseniger Säure* 1326 Wärmeeinheiten bei der Umwandlung in porcellanartige. Die Dichten beider Varietäten ergeben eine neue Ausnahme von der allgemeinen Beziehung zwischen Dichten und Verbrennungswärmen, doch hängt dieselbe wie bei der Cyanursäure mit einem Dichtigkeitsmaximum zusammen, welches T. und H. für die glasartige arsenige Säure in der Nähe von 14° beobachteten. T. und H. fanden ferner, daß ein Aeq. glasartige arsenige Säure bei der Umwandlung in prismatische, die bedeutend dichter ist als die glasartige und porcellanartige Varietät, 623,7 Wärmeeinheiten verliert, in Uebereinstimmung mit der allgemeinen Regel. Da die glasartige Säure bei der Umwandlung in porcellanartige 1326 Wärmeeinheiten und bei derjenigen in prismatische 633,7 Wärmeeinheiten abgibt, so folgt daraus, daß die prismatische beim Uebergang in die porcellanartige Wärme verliert; da diese Wärmeentbindung von einer Dichtigkeitsabnahme begleitet wird, so ist dies eine weitere Ausnahme von der gegebenen Regel, welche die Verfasser der großen Ausdehnbarkeit der prismatischen arsenigen Säure zuschreiben.

Verbren-  
nungswärme  
der Cyan-  
säure und  
ihrer Iso-  
meren.

Troost und Hautefeuille (1) haben ferner die Verbrennungswärme der Cyansäure und ihrer Isomeren bestimmt. Bei der Oxydation mittels einer concentrirten Lösung von unterchloriger Säure, wodurch die Cyanursäure geradeauf in Kohlensäure, Wasser und Stickstoff verwandelt wird, entwickelte 1<sup>er</sup> Cyanursäure 1940 Wärme-

(1) Compt. rend. LXIX, 202; Instit. 1869, 226; im Ausz. J. pr. Chem. CVIII, 121; Zeitschr. Chem. 1869, 629.

einheiten. Hieraus ergeben sich als Verbrennungswärme von 1<sup>er</sup> Cyansäure unter Zuhülfenahme der oben gefundenen Umwandlungswärme von Cyansäure in Cyanursäure, 2274 Wärmeeinheiten. Die directe Bestimmung durch Behandlung mit unterchloriger Säure, wobei die Cyansäure in Kohlensäure und Chlorstickstoff sich umsetzt, ergab nach Hinzufügung der Zersetzungswärme des Chlorstickstoffs (1) und nach Abzug derjenigen der unterchlorigen Säure (2) 2320 Wärmeeinheiten. Eine zweite directe Bestimmung durch Zersetzung der Cyansäure in Kohlensäure und Ammoniak vermittels concentrirter Schwefelsäure ergab nach Abzug der Verbindungswärme (3) des Ammoniaks mit Schwefelsäure und nach Hinzufügung der Verbrennungswärme des Ammoniaks 2260 Wärmeeinheiten. Das Mittel der beiden directen Bestimmungen beträgt somit 2290 Wärmeeinheiten als Verbrennungswärme für 1<sup>er</sup> Cyansäure. Hieraus berechnet sich unter Berücksichtigung der oben gefundenen Umwandlungswärmen die Verbrennungswärme von 1<sup>er</sup> Cyamelid, welcher Körper selbst bei Anwendung von höchst concentrirter unterchloriger Säure nur unvollständig verbrannt wird, zu 1880 Wärmeeinheiten und von 1<sup>er</sup> Cyanursäure zu 1956 Wärmeeinheiten, welche letztere von der direct zu 1940 Wärmeeinheiten erhaltenen wenig abweicht.

Verbrennungswärme der Cyansäure und ihrer Isomeren.

Hautefeuille (4) hat die Wärmeentwicklung untersucht, welche bei der, unter Vermittelung des Jodwasserstoffs bewirkten, Verbindung des Wasserstoffs mit

Wärmewirkung bei der Verbindung von Schwefel mit Wasserstoff.

(1) Welche H. Sainte-Claire Deville und der Eine der Verfasser zu 38477 Wärmeeinheiten für 1 Aeq. fanden. — (2) Vgl. Favre, Jahresber. f. 1853, 23. — (3) Welche Troost und Hautefeuille direct bestimmt, aber nicht angegeben haben, indem Sie Schwefelsäure in das Calorimeter brachten und eben so viel Ammoniakgas einleiteten, als die Zersetzung der angewandten Cyansäuremenge liefert. — (4) Compt. rend. LXVIII, 1854; im Ausz. J. pr. Chem. CVII, 429; Zeitschr. Chem. 1869, 487.

Wärmewirkung bei der Verbindung von Schwefel mit Wasserstoff.

Schwefel und Selen in ihren verschiedenen Molecularzuständen stattfindet. Er wandte das Calorimeter von Favre und Silberman an, in welchem die beiden einfachen Körper Schwefel und Selen auf Jodwasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur zersetzend einwirkten. Nach Favre entbindet ein Aeq. Jodwasserstoff bei der Zersetzung in freien Wasserstoff und festes Jod 4430 Cal. Indem Hautefeuille dem Jod ein Aeq. octaëdrischen Schwefel substituirt, entwickelten sich 6840 Cal. Es werden demnach  $6840 - 4430 = 2410$  Cal. entbunden bei der Verbindung von ein Aeq. octaëdrischem Schwefel mit Wasserstoff. Da die Verbrennungswärme von ein Aeq. Wasserstoff 34462 Cal., für ein Aeq. krystallisirten Schwefel 35984 Cal. beträgt, so ist die Verbrennungswärme von 17<sup>r</sup> Schwefelwasserstoff  $70446 - 2410 = 68036$  Cal.; die Verbrennung des Schwefelwasserstoffs durch eine Lösung von unterchloriger Säure ergab 68200 Cal. Diese Verbrennung bietet Schwierigkeiten durch die Bildung von Chlorschwefel, der sich nur langsam oxydirt.

Bei der Umwandlung des unlöslichen Schwefels in krystallisirten werden nach Favre 3102 (1) Cal. gebunden. Folglich würden bei der Zersetzung von Schwefelwasserstoff in Wasserstoff und unlöslichen Schwefel 712 (2) Cal. und bei der durch Jodwasserstoff vermittelten Verbindung des Wasserstoffs mit unlöslichem Schwefel 3718 (3) Cal. frei werden. Der directe Versuch gab eine größere, aber immer unterhalb 4430 bleibende Zahl, welche Abweichung Hautefeuille der Schwierigkeit zuschreibt, diese Varietät des Schwefels rein und in großer Menge darzustellen.

Die Wärmeentbindung bei der Bereitung des wässrigen Jodwasserstoffs durch Schwefelwasserstoff und Jod (4)

(1) Vgl. Jahresber. f. 1853, 29. — (2) Diese Zahl ist nicht ganz richtig, denn  $3102 - 2410 = 692$  und nicht 712. — (3) Auch diese Zahl weicht um 20 Einheiten von der richtigen ab, denn  $6840 - 3102 = 3738$ . — (4) Vgl. diesen Bericht S. 104.

ist nach Hautefeuille zuzuschreiben der Lösung des Schwefelwasserstoffgases in Wasser und der chemischen Reaction. Indem Hautefeuille der Lösungswärme des Schwefelwasserstoffs, 3350 Cal. für ein Aeq., Rechnung trug, fand Er, daß ein Aeq. dieser gelösten Säure bei der fraglichen Zersetzung 12000 Cal. frei werden läßt. Die dabei entstehende Jodwasserstoffsäure enthält in verdünnter Lösung nach Favre 14475 Cal. weniger als ihre Elemente. Diese ganze Wärmemenge hätte frei werden müssen, wenn der gelöste Schwefelwasserstoff sich ohne Wärmebindung zersetzt hätte. Die 2475 absorbirten Calorien stellen die Wärmemenge dar, welche sich entbinden würde bei der directen Vereinigung des Wasserstoffs mit der unbestimmten Varietät des Schwefels, welche man erhält durch Fällung dieses Körpers aus einer Schwefelwasserstofflösung. — Die Wärmeentwicklung bei der Bildung der Jodwasserstoffsäure nimmt ab, je concentrirter die Lösung wird. Die Einwirkung wird so lange unter Wärmeentbindung stattfinden, als die Jodwasserstofflösung noch nicht den Grad der Concentration erreicht hat, bei welchem sie nur die Wärmemenge verloren hat, welche zur Zersetzung des Schwefelwasserstoffs in wässriger Lösung erforderlich ist, d. i. ungefähr 5825 Cal. Es fragt sich, ob bei stärkerer Concentration der Säure die umgekehrte Reaction stattfinden kann. Unter Druck scheint dies der Fall zu sein, während sonst concentrirte Jodwasserstoffsäure nur dann auf den Schwefel einwirkt, wenn in Folge von Temperaturerhöhung sich gasförmige Säure entwickelt.

Wärmewirkung bei der Verbindung von Schwefel mit Wasserstoff.

Die Wärmeentwicklung bei der Verbindung des Selen mit Wasserstoff kann auf gleiche Weise bestimmt werden. Bei der Zersetzung von gasförmiger Jodwasserstoffsäure durch rothes und durch metallisches Selen findet nur eine sehr schwache Wärmeentbindung statt. Ein Aeq. Selenwasserstoff würde bei der Zersetzung in Wasserstoff und metallisches Arsen 2700 Cal. entbinden, bei derjenigen in Wasserstoff und rothes Selen nicht weniger als 2140 Cal.

Wärmewirkung bei der Verbindung von Selen mit Wasserstoff.

Demnach kann die Verbindung des Wasserstoffs mit den beiden bekannten Modificationen des Selens nur unter Bindung von Wärme statthaben. Der Selenwasserstoff wird bei Gegenwart von Wasser ebenfalls von Jod zersetzt, unter Abscheidung von rothem Selen, welches sich dann mit dem überschüssigen Jod verbindet.

Verhalten  
von Jod gegen  
Schwefelwas-  
serstoff und  
dessen ther-  
mische Ur-  
sachen.

A. N a u m a n n (1) hat Beobachtungen ausgeführt über verschiedenes Verhalten von Jod gegen Schwefelwasserstoff unter verschiedenen Umständen und dessen thermische Ursachen erörtert. Mehrtägiges Durchleiten von trockenem Schwefelwasserstoff durch eine Lösung von Jod in trockenem Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur führte zu dem Ergebniss, daß Schwefelwasserstoff auf Jod, welches in entwässertem Schwefelkohlenstoff gelöst ist, ferner auf festes und auch auf gasförmiges Jod bei Ausschluss von Wasser nicht einwirkt. Die Nothwendigkeit des Wassers für die Umsetzung von Jod und Schwefelwasserstoff in Jodwasserstoff und Schwefel zeigte sich auch dadurch, daß eine durch Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff beim Aufbewahren den Geruch nach Schwefelwasserstoff nicht verliert, aber beim Schütteln mit Wasser letzteres durch Ausscheidung von Schwefel trübt. Dieses Verhalten des Jods zu Schwefelwasserstoff findet in den thermischen Verhältnissen seine Erklärung. Die durch die Gleichung  $\text{H}_2\text{S} + \text{J}_2 = 2 \text{HJ} + \text{S}$ , welche in einfachster Weise nur die Mengenverhältnisse der vor und nach der Umsetzung vorhandenen Körper darstellen soll, ausgedrückte Umsetzung bedingt eine Wärmebindung von  $5480 \text{ (2)} + 2 \cdot 3600 \text{ (2)} = 12680 \text{ Cal}$ . Sie findet deshalb bei gewöhnlicher Temperatur für sich allein nicht statt. Wenn dieselbe nun bei Gegenwart von Wasser vor sich

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 177; Zeitschr. Chem. 1869, 435. Die ausführliche Abhandlung ist unterdeß erschienen in Ann. Chem. Pharm. 1870, CLI, 145. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1853, 18.

geht, so liegt der Grund hierfür darin, daß durch Lösen des gebildeten Jodwasserstoffs 37800 (1) Cal. frei werden. Es beträgt dann die Gesamtwärmeentwicklung  $37800 + x - 12680 = 25120 + x$  Cal., wo  $x$  die nach angestellten Versuchen an sich negative Lösungswärme des Jods bedeutet, genommen mit positivem Vorzeichen. Nach besonderen Beobachtungen wird aber durch Absorption gleicher Mengen von Jodwasserstoff um so weniger Wärme frei, je mehr Jodwasserstoff das Wasser schon enthält. Es muß daher der positive Summand der Gesamtwärmeentwicklung abnehmen bei Zunahme des Jodwasserstoffgehalts der Flüssigkeit, bis die positiven und negativen Wärmeentwicklungen sich gegenseitig geradezu aufheben, die Gesamtwärmeentwicklung also Null wird. Die hiernach bestehende Erwartung, daß der bei Gegenwart von Wasser vor sich gehenden Einwirkung des Jods auf Schwefelwasserstoff durch eine bestimmte Concentration der entstehenden Jodwasserstofflösung, bei welcher gasförmiger Jodwasserstoff noch unter Wärmeentbindung absorbiert werden müsse, eine Grenze gesteckt sei, wurde durch angestellte Versuche vollkommen bestätigt. Der nicht überschreitbaren Concentration der wässrigen Jodwasserstofflösung entspricht ein specifisches Gewicht von 1,56 bei gewöhnlicher Temperatur bezogen auf Wasser von derselben Temperatur, während die bei 127 bis 128° unter gewöhnlichem Luftdruck überdestillirende Säure das spec. Gewicht 1,67 zeigte und eine bei 0° gesättigte Lösung das spec. Gewicht 1,99 (2) hat. Eine wässrige Jodwasserstofflösung von diesem spec. Gewicht 1,56 absorbierte einströmendes Jodwasserstoffgas unter bedeutender Temperaturerhöhung.

Verhalten  
von Jod gegen  
Schwefelwas-  
serstoff und  
dessen ther-  
mische Ur-  
sachen.

Die im Eingang des vorstehenden Artikels mitgetheilten Versuchsergebnisse sprechen schon für sich gegen die

Darstellung  
wässriger  
Jodwasser-  
stoffsäure.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 12. — (2) Vgl. De Luynes, Jahresber. f. 1864, 498.

Darstellung  
wässriger  
Jodwasser-  
stoffsäure.

von Winkler (1) empfohlene Darstellung wässriger Jodwasserstoffsäure durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff, welche mit Wasser überschichtet ist. Naumann (2) hat in mitgetheilten Versuchen die Angaben, welche einen Vorzug des Winkler'schen Verfahrens begründen sollen, noch näher geprüft und dieselben als nicht zutreffend befunden. Zur Darstellung wässriger Jodwasserstoffsäure vermittelt Jod und Schwefelwasserstoff empfiehlt Naumann, den Schwefelkohlenstoff bei Seite zu lassen und anfänglich in kleinem Maassstabe zu arbeiten, bis durch grössere Lösungsfähigkeit der entstandenen wässrigen Jodwasserstoffsäure für Jod die Reaction einen lebhafteren Verlauf erreicht hat. Man kühlt dann ab und fügt, in dem Masse als die Umsetzung bei Annäherung an die nicht überschreitbare Grenze sich verlangsamt, ausser Jod nach und nach Wasser hinzu. Auf diese Weise wird selbst ein sehr starker Schwefelwasserstoffstrom auf die Dauer so gut wie vollständig verschluckt und werden in kurzer Zeit grössere Mengen einer Säure von nahe 1,56 spec. Gew. bereitet, von welcher nur ein kleiner Bruchtheil unterhalb  $127^{\circ}$  überdestillirt, die Hauptmasse also von dem spec. Gew. 1,67 erhalten wird. Selbstverständlich wird das Verfahren noch bequemer und fördernder, wenn man von Anfang an etwas Jodwasserstoff anwenden kann.

Thermoche-  
mische Unter-  
suchungen.

J. Thomsen (3) hat die Veröffentlichung umfassender und eingehender thermochemischer Untersuchungen begonnen. Die in seinem *Essai de statique chimique* von Berthollet entwickelte Lehre von der partiellen Zersetzung ist bis jetzt auf experimentellem Wege nur in sehr dürftiger Weise untersucht worden. Es wäre, um einen

(1) Vgl. Jahresber. f. 1867, 170. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 179. — (3) Pogg. Ann. CXXXVIII, 65, 201, 497; im Ausz. N. Arch. phys. nat. XXXVI, 801; XXXVII, 73, 201; Phil. Mag. [4] XXXIX, 410 (theilweise).



besonderen Fall zu nehmen, z. B. bezüglich der Einwirkung von Salpetersäure auf schwefelsaures Natron in wässriger Lösung durch den Versuch zu entscheiden, erstens ob eine Zersetzung wirklich stattfindet und zweitens in wie grossem Umfange. J. Thomsen hat schon früher (1) die Meinung ausgesprochen, daß die Frage sich auf thermochemischem Wege vollständig lösen lasse, und jetzt das nöthige Material gesammelt, um sowohl die vorliegende als auch mehrere andere Fragen zu beantworten. Der Grundgedanke Seiner Arbeit ist folgender: Es entwickeln die verschiedenen Säuren bei der Neutralisation mit derselben Basis eine ungleich grosse Wärmemenge; wenn deshalb eine Säure eine andere aus ihrer Verbindung mit der Basis verdrängt, so wird diese Zersetzung des Salzes sich durch eine Wärmetönung (2) äussern, indem bald eine Wärmeentbindung, bald eine Wärmeabsorption stattfindet, je nachdem die freie Säure oder die Säure des Salzes die grössere Neutralisationswärme besitzt. Aus der Grösse der Wärmetönung läßt sich dann unter Berücksichtigung von verschiedenen Umständen der Umfang der Zersetzung bestimmen. Um z. B. die Einwirkung der Salpetersäure auf das schwefelsaure Natron genau zu bestimmen, ist die Messung der Wärmetönung bei folgenden Reactionen nothwendig: 1) Neutralisation der Schwefelsäure durch Natron; 2) Neutralisation der Salpetersäure durch Natron; 3) Zersetzung des schwefelsauren Natrons durch Salpetersäure; 4) Zersetzung des salpetersauren Natrons durch Schwefelsäure; 5) Uebersättigung des schwefelsauren Natrons durch Schwefelsäure; 6) Uebersättigung des salpetersauren Natrons durch Salpetersäure; 7) Einwirkung der Schwefelsäure auf Salpetersäure. Die Reactionen 3), 4), 5), 6) müssen bei verschiedenen Mengen der wirkenden Stoffe untersucht

Thermochemische Untersuchungen.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1853, 30; f. 1854, 29. — (2) Das Wort *Wärmetönung* bezeichnet sowohl Wärmeentbindung als auch Wärmebindung.

Thermochemische Untersuchungen.

werden, weil die Grösse der Wärmetönung mit der relativen Menge der Bestandtheile sich ändert. Da es sich um Differenzen handelte, z. B. zwischen den Neutralisationswärmen der Schwefelsäure und Salpetersäure, welche jede für sich gross sind, deren Differenz aber verhältnissmässig klein ist, so war es nothwendig, die Methode so zu wählen, dass eine Genauigkeit von wenigstens  $\frac{1}{2}$  pC. bei den grossen Zahlen erreicht werden konnte. Thomsen hat deshalb alle für Seine Arbeiten nothwendigen Grössen aufs Neue bestimmt.

Calorimeter.

Das angewandte, im Original abgebildete, *Calorimeter* besteht aus zwei über einander befindlichen Cylindern aus stark vergoldetem Silber, der obere von 500<sup>cc</sup>, der untere von 1000<sup>cc</sup> Inhalt. Jedes dieser Gefässe ist gegen den Einfluss der äusseren Temperatur durch einen concentrischen Cylinder geschützt, und in jedem ist eine Umrührvorrichtung angebracht, welche durch eine kleine electromagnetische Maschine in steter Bewegung gehalten werden. Die beiden Thermometer, welche die Temperatur der Flüssigkeiten in den beiden calorimetrischen Gefässen angeben, sind aufs Sorgfältigste calibriert und für jeden zehntel Grad mit einander verglichen. Die Ablesung der Thermometer geschieht durch Fernrohr mit Fadenkreuz und bedeutender Vergrößerung, so dass mit voller Sicherheit 0,005° sich ablesen lässt.

Die Concentration der zu verwendenden Flüssigkeiten richtet sich nach der Art der Versuche. In den meisten Fällen enthält die Lösung 200 Aeq. Wasser für jedes Aeq. der reagirenden Körper. Mitunter werden auch schwächere Lösungen mit 300, 400 und 600 Aeq. Wasser angewandt. Den calorimetrischen Werth solcher stark verdünnten Lösungen kann man nach besonderen Versuchen gleich der in denselben enthaltenen Wassermenge setzen, ohne einen Fehler zu machen, der ausserhalb der Grenze der Beobachtungsfehler liegt. Die Menge der zu verwendenden Lösungen beträgt in der Regel für jeden Behälter 450<sup>cc</sup> plus

dem in Wasser gelösten Stoff. Die Lösungen werden in <sup>Calorimeter.</sup> den calorimetrischen Behältern selbst abgewogen.

Der Gang der Versuche ist folgendermaßen: Es werden die zu verwendenden Flüssigkeiten auf die Temperatur der Luft gebracht und dann in den beiden Theilen des Calorimeters abgewogen. Die verschiedenen Theile des Apparats werden dann zusammengesetzt und die electromagnetische Maschine in Bewegung gesetzt. Nach Ablesung der Temperaturen wird die Mischung der Flüssigkeiten dadurch bewerkstelligt, daß man das in der Verbindungsröhre beider Gefäße befindliche Ventil öffnet, wodurch die Flüssigkeit des oberen Gefäßes in das untere läuft. Nachdem die Temperatur der Mischung eine gleichförmige geworden ist, was gewöhnlich innerhalb einer Minute geschieht, wird dieselbe abgelesen. Ist sie nicht über 1° von der Temperatur der umgebenden Luft verschieden, so läßt sich gewöhnlich keine Temperaturveränderung im Verlaufe mehrerer Minuten beobachten; weicht sie dagegen um mehrere Grade von der Lufttemperatur ab, so wird sie von Minute zu Minute, gewöhnlich in sechs Minuten abgelesen. Nennt man die beobachteten Temperaturen  $t_1, t_2, \dots t_n$ , dann ist die wahre Temperatur im Augenblicke der Mischung der Flüssigkeiten:

$$t = \frac{1}{n-1} \sum_{m=2}^{m=n} t_m + \frac{n+2}{2(n-2)} (t_2 - t_n).$$

Die erste Temperaturbeobachtung ist für diese Berechnung nicht benutzt, denn es hat der Versuch gezeigt, daß bei den größeren Temperatursteigerungen, bis 4°, das Gleichgewicht der einzelnen Theile des Calorimeters nicht nach Verlauf einer Minute hergestellt ist. Bezeichnet  $a$  die Wassermenge des oberen Behälters,  $b$  diejenige des unteren Behälters in Grammen,  $T$  die Temperatur der Luft,  $t_1$  die Temperatur der Flüssigkeit des oberen Behälters,  $t_2$  diejenige der Flüssigkeit des unteren Behälters vor der Mischung,  $t$  die wahre Temperatur der gemischten Flüs-

Calorimeter. sigkeiten, r das Resultat in Wärmeeinheiten für das verwendete Quantum, so ist :

$$r = a (t_c - t_a) + (b + p) (t_c - t_b) + q \frac{a}{450},$$

worin p den calorischen Werth des unteren Gefäßes mit Utensilien ist und q auf eine constante Differenz der beiden Thermometer Bezug hat, welche von Zeit zu Zeit controlirt werden muß.

Nachstehend sind die hauptsächlichsten Versuchsergebnisse des ersten Abschnitts der Thomsen'schen thermochemischen Untersuchungen zusammengestellt :

Thermochemische Untersuchungen über Neutralisation der Salpetersäure und der Säuren im Allgemeinen.

### Neutralisation und Uebersättigung des *Natrons* durch *Schwefelsäure* :

$\text{NaO} + 200 \text{ HO}, \text{SO}_3 + 200 \text{ HO}$	n	15689 <sup>cal</sup>
$\text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + \text{aq}, n \text{SO}_3 + \text{aq}$	$\frac{1}{4}$	— 396
	$\frac{1}{2}$	— 681
	1	— 935
	2	— 1176
	4	— 1341

Approximative Formel :  $\text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + \text{aq}, n \text{SO}_3 + \text{aq} = - \frac{n}{n+0,8} \cdot 1650^{\text{cal}}.$

### Neutralisation und Uebersättigung des *Natrons* durch *Salpetersäure* :

$\text{NaO} + 200 \text{ HO}, \text{NO}_3 + 200 \text{ HO}$	13617 <sup>cal</sup>
$\text{NaO} \cdot \text{NO}_3 + 200 \text{ HO}, \text{NO}_3 + 200 \text{ HO}$	— 37

### Neutralisation und Uebersättigung des *Natrons* mit *Chlorwasserstoffsäure* (1) :

$\text{NaO} + \text{aq}, \text{ClH} + \text{aq}$	13740 <sup>cal</sup>
$\text{NaCl} + \text{aq}, \text{ClH} + \text{aq}$	— 32

### Zersetzung des *schwefelsauren Natrons* durch *Salpetersäure* (2) :

(1) Die Menge und Concentration der Lösungen ist dieselbe wie bei den vorhergehenden Versuchen, z. B.  $\text{HCl} + 200 \text{ HO}$ . — (2) Die Concentration der Salzlösung ist wie vorher  $\text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + 200 \text{ HO}$ , diejenige

$\text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + \text{aq}, n\text{NO}_5 + \text{aq}$	$n$	
	$\frac{1}{8}$	— 452cal
	$\frac{1}{4}$	— 808
	$\frac{1}{2}$	— 1292
	1	— 1752
	2	— 2026
	3	— 2050

Thermochemische Untersuchungen über Neutralisation der Salpetersäure und der Säuren im Allgemeinen.

$\text{NaO} \cdot (1+\gamma)\text{SO}_3 + \text{aq}, 2\text{NO}_5 + \text{aq}$	$\gamma$	
	0	— 2026
	1	— 978
	2	— 664
	3	— 520

$\frac{1}{2}\text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + \text{aq}, \beta\text{NO}_5 + \text{aq}$	$\beta$	
	$\frac{1}{4}$	— 546
	$\frac{1}{2}$	— 761
	1	— 968

Zersetzung des *schwefelsauren Natrons* mittels *Chlorwasserstoffsäure* :

$\text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + \text{aq}, n\text{HCl} + \text{aq}$	$\frac{1}{2}$	— 1247cal
	1	— 1682
	2	— 1878
	4 <sup>1)</sup>	— 1876

<sup>1)</sup> Statt dieser Zahl 4 in vorstehender auf S. 84 des Originals befindlichen Tabelle steht in einer Zusammellung auf S. 83 die Zahl 3.

Zersetzung des *salpetersauren Natrons* und des *Chlornatrums* mittels *Schwefelsäure* :

$\text{NaO} \cdot \text{NO}_5 + \text{aq}, \text{SO}_3 + \text{aq}$	288cal
$\text{NaO} \cdot \text{NO}_5 + \text{aq}, 2\text{SO}_3 + \text{aq}$	379
$\text{NaCl} + \text{aq}, \text{SO}_3 + \text{aq}$	244
$\text{NaCl} + \text{aq}, 2\text{SO}_3 + \text{aq}$	336

Aus obigen Beobachtungswerten leitet Thomsen in hier nicht näher ausführbarer Weise zunächst folgende Schlüsse ab : 1) Wenn gleiche Aequivalente Natron, Sal-

der Salpetersäure variiert zwischen  $\text{NaO}_5 + 100\text{HO}$  und  $\text{NO}_5 + 300\text{HO}$ . Es hat der Versuch gezeigt, daß die Wärmeentwicklung, welche eine schon 100 Aeq. Wasser enthaltende Salpetersäure durch Verdünnung mit weiteren 100 Aeq. Wasser hervorbringt, wegen ihres geringen Betrags außer Acht gelassen werden kann.

Thermoche-  
mische Unter-  
suchungen  
über Neutra-  
lisation der  
Salpetersäure  
und der Säu-  
ren im Allge-  
meinen.

Salpetersäure und Schwefelsäure in wässriger Lösung auf einander einwirken, so tritt  $\frac{2}{3}$  des Natrons in Verbindung mit der Salpetersäure und  $\frac{1}{3}$  mit der Schwefelsäure.

2) Die Theilung der Basis zwischen den beiden Säuren ist dieselbe, es mag das Natron vor der Reaction als schwefelsaures oder als salpetersaures Salz zugegen gewesen sein. 3) Die Salpetersäure hat demnach ein doppelt so großes Bestreben sich mit der Basis zu sättigen als die Schwefelsäure, und ist also auf nassem Wege eine bedeutend stärkere Säure als diese. 4) Dem Natron gegenüber ist das Sättigungsbestreben der Chlorwasserstoffsäure ebenfalls doppelt so groß wie dasjenige der Schwefelsäure und also gleich demjenigen der Salpetersäure.

Am Ende des ersten Abschnitts stellt Thomsen noch nachstehende Schlussfolgerungen zusammen : 1) Wenn zwei Säuren in wässriger Lösung gleichzeitig auf eine Basis einwirken, deren Menge unzureichend ist um sie beide vollständig zu neutralisiren, so theilt sich die Basis zwischen den Säuren, so daß sich zwei Salze bilden und ein Theil beider Säuren in freiem Zustande in Lösung bleibt. 2) Hieraus folgt, daß wenn auf ein Salz eine Säure einwirkt, deren Neutralisationswärme größer ist als diejenige der Säure des Salzes, eine Wärmeentbindung statthat; wenn dagegen die Säure des Salzes die größere Neutralisationswärme besitzt, eine Wärmebindung eintritt. 3) *Die Basis theilt sich zwischen den Säuren nicht nach dem Berthollet'schen Gesetze, welches eine Theilung im Verhältniß der Anzahl der Aequivalente der Säuren fordert.* 4) Auch theilt sich die Basis zwischen den Säuren nicht im Verhältniß der Affinitäten derselben zur Basis, wenn man als Maß für die Affinität die Neutralisationswärme betrachten will. 5) Die Stärke, mit welcher die Säuren nach Neutralisation streben, bezeichnet Thomsen durch *Avidität*. 6) Wenn zwei Säuren in wässriger Lösung auf eine Basis einwirken und von jedem der drei Stoffe ein Aeq. zugegen ist, so theilt sich die Basis zwischen den Säuren

im Verhältniß der Aviditäten. Wenn z. B. ein Aeq. Natron auf ein Aeq. Salpetersäure und ein Aeq. Schwefelsäure gleichzeitig einwirkt, und sich  $\frac{2}{3}$  Aeq. des Natrons mit Salpetersäure,  $\frac{1}{3}$  Aeq. mit Schwefelsäure verbindet, dann verhält sich die Avidität der Salpetersäure zu derjenigen der Schwefelsäure wie  $\frac{2}{3} : \frac{1}{3}$  oder wie 2 : 1.

Thermochemische Untersuchungen über Neutralisation der Salpetersäure und der Säuren im Allgemeinen.

7) Wirken die Säuren in einem anderen als dem oben angegebenen Mengenverhältniß auf die Basis ein, so theilt sich letztere zwischen den Säuren im Verhältniß der Aviditäten und der Anzahl der vorhandenen Aequivalente; für solche Fälle entspricht die Theilung der Basis zwischen den Säuren mit befriedigender Genauigkeit einer von Guldberg gegebenen theoretischen Formel (1).

Der zweite Abschnitt (2) von Thomsen's thermochemischen Untersuchungen handelt von den *Wasserstoffsäuren des Chlor, Brom, Jod, Fluor und Cyan*. Die bezüglichlichen hauptsächlichsten Versuchsergebnisse sind in Folgendem zusammengestellt :

Thermochemische Untersuchungen über die Wasserstoffsäuren des Chlor, Brom, Jod, Fluor und Cyan.

NaO + aq, HCl + aq	13740 cal
NaCl + aq, HCl + aq	— 32
NaCl + aq, NaO + aq	10
NaO + aq, HBr + aq	13748
NaBr + aq, HBr + aq	— 40
NaBr + aq, SO <sub>3</sub> + aq	276
NaO . SO <sub>3</sub> + aq, HBr + aq	— 1640
NaO + aq, HJ + aq	13676
NaJ + aq, HJ + aq	— 56
NaJ + aq, SO <sub>3</sub> + aq	350
NaO . SO <sub>3</sub> + aq, HJ + aq	— 1568
NaO + aq, HF + aq	16272
NaF + aq, HF + aq	— 288
NaCl + aq, HF + aq	100
NaF + aq, HCl + aq	— 2862

(1) Welche von Thomsen a. a. O. S. 94 bis 101 näher erläutert wird. — (2) Pogg. Ann. CXXXVIII, 201.

Thermochemische Untersuchungen über die Wasserstoffsauren des Chlor, Brom, Jod, Fluor und Cyan.

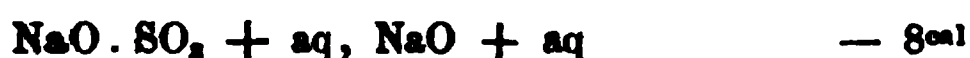
	$\alpha$	
$\text{NaO} + \text{aq}, \alpha \text{HCy} + \text{aq}$	$\frac{1}{2}$	1368 <sup>cal</sup>
	1	2766
	2	2792

Aus diesen Ergebnissen unter Hinzuziehung einiger der oben schon aufgeführten, leitet Thomsen für die fraglichen fünf Säuren in Bezug auf Neutralisation und Avidität folgende Eigenschaften ab : 1) Sie besitzen alle einen festen Neutralisationspunkt, welcher eintritt, wenn ein Aeq. Säure für jedes Aeq. Natron zugegen ist. 2) Die bei der Neutralisation sich entwickelnde Wärmemenge ist proportional der Säuremenge, bis diese ein Aeq. für jedes Aequivalent Natron erreicht. 3) Die Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure bilden eine besondere Gruppe, deren Glieder in thermischer Beziehung die größte Aehnlichkeit zeigen, indem theils die Neutralisationswärme für diese drei Säuren sehr nahe gleich groß ist, im Mittel 13720<sup>cal</sup>; theils die Avidität sehr groß ist, beziehungsweise 1; 0,89; 0,79; und endlich bei der Einwirkung dieser Säuren auf das entsprechende Natriumsalz eine sehr geringe Wärmebindung statthat, etwa ein bis vier Tausentel der Neutralisationswärme. 4) Die Fluorwasserstoffsäure unterscheidet sich von diesen Säuren dadurch, daß ihre Neutralisationswärme um etwa 20 pC. größer ist, ferner ihre Avidität sehr gering ist, etwa 0,05 derjenigen der Chlorwasserstoffsäure, und endlich die Einwirkung der Säure auf Fluornatrium von einer bedeutenden Wärmebindung begleitet ist, die etwa 18 Tausentel der Neutralisationswärme beträgt. 5) Die Cyanwasserstoffsäure unterscheidet sich von den übrigen vier Säuren durch eine sehr geringe Neutralisationswärme, die nur  $\frac{1}{5}$  derjenigen der Chlorwasserstoffsäure beträgt; ferner ist ihre Avidität fast Null, und die Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure auf Cyanatrium ist von einer schwachen Wärmeentbindung begleitet.



Der dritte Abschnitt (1) von Thomsen's thermochemischen Untersuchungen handelt von *Säuren des Schwefels und Selen.* Aus den bezüglich der Schwefelsäure oben schon mitgetheilten Versuchswerthen geht hervor, daß die Avidität der Schwefelsäure bezogen auf diejenige der Chlorwasserstoffsäure als Einheit gleich 0,49 ist. Bei der Einwirkung von Natron auf schwefelsaures Natron tritt keine meßbare Wärmetönung ein, denn der Versuch ergab:

Thermochemische Untersuchungen über die Säuren des Schwefels und Selen.



Uebersättigung der *schwefelsauren Salze* mit *Schwefelsäure*: Die Versuche wurden ganz in ähnlicher Art angestellt wie die vorhergehenden und gewöhnlich  $\frac{1}{4}$  Aeq. jedes der wirkenden Stoffe mit einander gemischt, jedes Äquivalent gelöst in 200 Aeq. Wasser:

R =	Na	K	Am	Mg	Mn	Fe	Zn	Co	Ni	Cu
$\text{RO} \cdot \text{SO}_2 + \text{aq},$										
$\text{SO}_2 + \text{aq} \dots$	-935cal	-824	-706	-538	-452	-448	-440	-413	-396	-338

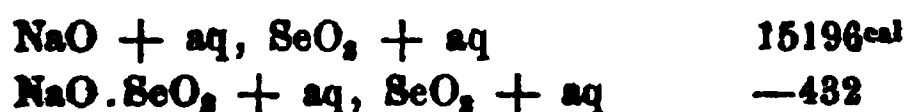
Einwirkung der *Schwefelsäure* auf *Chlormetalle*:

R =	Na	K	Am	Mg	Mn	Fe	Zn	Co	Ni	Cu
$\text{RCl} + \text{aq}, \text{SO}_2 + \text{aq}$	244cal	310	324	465	528	548	562	576	566	626

Einwirkung der *Chlorwasserstoffsäure* auf *schwefelsaure Salze*:

R =	Na	K	Am	Mg	Mn	Fe	Zn	Co	Ni	Cu
$\text{RO} \cdot \text{SO}_2 + \text{aq},$										
$\text{HCl} + \text{aq}$	-1682	-1594	-1480	-1296	-1264	-1246	-1232	-1218	-1191	-1146

Neutralisation und Uebersättigung des *Natrons* durch *Selensäure*:



Einwirkung der *Salpetersäure* auf *selensaures Natron*:



(1) Pogg. Ann. CXXXVIII, 497; N. Arch. ph. nat. XXXVII, 201.

Thermoche-  
mische Unter-  
suchungen  
über die Säu-  
ren des  
Schwefels  
und Selens.

### Einwirkung der *schwefligen Säure* auf *Natron* :

	$\alpha$	
$\text{NaO} + \text{aq}, \alpha \text{SO}_2 + \text{aq}$	$\frac{1}{2}$	7332 <sup>cal</sup>
	1	14484
	2	15870

### Einwirkung der *selenigen Säure* auf *Natron* :

	$\alpha$	
$\text{NaO} + \text{aq}, \alpha \text{SeO}_2 + \text{aq}$	$\frac{1}{2}$	6872 <sup>cal</sup>
	1	13512
	2	14772

### Neutralisation des *Natrons* durch *Unterschwefelsäure* :

$\text{NaO} + \text{aq}, \text{S}_2\text{O}_3 + \text{aq}$	13586 <sup>cal</sup>
--	----------------------

Aus diesen Versuchsergebnissen leitet Thomsen folgende Schlüsse ab : 1) Die Wärmeentwicklung bei der Neutralisation der Säuren des Schwefels und Selens mittels Natron steigt der Säuremenge proportional, bis diese ein Aeq. für jedes Aeq. Natron erreicht hat. 2) Wenn zu dem Natronsalz dieser Säuren ein zweites Aeq. Säure hinzugefügt wird, so entsteht bei der Schwefelsäure und Selen-säure eine Wärmebindung, bei der schwefligen und sele-nigen Säure dagegen eine bedeutende Wärmeentbindung. Zwei Aeq. Schwefel- oder Selensäure geben demnach mit ein Aeq. Natron eine geringere, zwei Aeq. schweflige oder selenige Säure dagegen eine grössere Wärmeentbindung als ein Aeq. der genannten Säuren. 3) Die Avidität der Schwefelsäure ist 0,49 derjenigen der Chlorwasserstoffsäure und die Avidität der Selensäure liegt derjenigen der Schwe-felsäure sehr nahe. 4) Die Avidität der Schwefelsäure, und wahrscheinlich auch diejenige der anderen Säuren, ändert sich mit der Natur der Basis; für die Gruppe der Alkalien ist sie im Mittel 0,51, für die Oxyde der Magne-siareihe ist sie im Mittel 0,72. 5) Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf ihre normalen Salze der Alkali- und Magnesiareihe zeigt sich eine Wärmebindung, die mit der Menge der Säure sich einem Maximum nähert. Ihr Be-trag ist bei gleicher Säuremenge am grössten für das Na-

tronsalz und am kleinsten für das Kupfersalz. 6) Auch bei Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf die schwefelsauren Salze tritt eine Wärmebindung ein, dagegen zeigt sich eine Wärmeentbindung bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die gelösten Chlormetalle; die Grösse der Wärmetönung ist verschieden für die verschiedenen Basen, die aber eine ganz ähnliche Reihe bilden wie bei der unter 5) erwähnten Wärmebindung. Die Ursache dieser Wärmetönungen ist die eintretende chemische Zersetzung und der Unterschied derselben ist gleich dem Unterschied in der Neutralisationswärme der beiden Säuren bezogen auf die fragliche Basis.

Thermochemische Untersuchungen über die Wärmen des Schwefels und Selen.

Thomsen flicht in Seine Abhandlung die Bemerkung (1) ein, daß der Unterschied der Neutralisationswärme der Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure nur für die Glieder jeder (isomorphen) Gruppe von Basen gleich zu sein scheine, für die Basen der Gruppe  $R_2O_3$  sei dieser Unterschied ein ganz anderer wie für diejenigen der Gruppe  $RO$ , wie Er später in einem besonderen Aufsatz zeigen werde. Demnach wäre der Begriff der s. g. Thermoneutralität, wonach bei der doppelten Zersetzung gelöster neutraler Salze zu gelöst bleibenden überhaupt keine Wärmewirkung eintreten soll, entsprechend zu beschränken.

Thermoneutralität.

Im Laufe der in Vorstehendem besprochenen thermochemischen Untersuchungen hat Thomsen mehrere chemische Processe calorimetrisch bestimmt, über welche schon früher Bestimmungen von Favre und Silbermann existierten. Thomsen (2) macht wiederholt gelegentlich darauf aufmerksam, daß Seine Resultate sich in den meisten Fällen weit von den durch die genannten Experimentatoren angegebenen entfernen und daß z. B. die Differenzen für die Neutralisationswärmen der Säuren bis 12 pC. steigen. Thomsen (3) hat nun diesen Gegenstand näher bespro-

Ungenauigkeit der von Favre und Silbermann mittels des Querkalthercalorimeters gemachten thermochemischen Bestimmungen.

(1) Pogg. Ann. CXXXVIII, 505. — (2) Pogg. Ann. CXXXVIII, 67, 77 u. 78, 203, 206, 504 u. 505. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 701; Zeitschr. Chem. 1870, 222; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] XIII, 412.

Ungenauig-  
keit der von  
Favre und  
Silber-  
mann mit-  
tels des  
Quecksilber-  
calorimeters  
gemachten  
thermochemi-  
schen Bestim-  
mungen.

chen. Er hat sich durch vielfache Controlversuche (1) überzeugt, dass Seine Resultate wenigstens auf 1 pC. genau sind und in vielen Fällen eine grössere Genauigkeit besitzen, erklärt die erwähnten Abweichungen, welche für die latente Lösungswärme der Salze sogar bis über 50 pC. steigen, als Fehler in den von Favre und Silbermann gemachten Bestimmungen und warnt, den durch das Quecksilbercalorimeter gemachten Bestimmungen ein allzugroßes Zutrauen zu schenken. Thomsen stellt die Zahlen zusammen, welche von Favre und Silbermann und von Ihm selbst für dieselben chemischen Processe gefunden wurden. Da die Zahlen sämtlich groß sind und mehr Ziffern enthalten als mit Genauigkeit bestimmt werden können, sind sie alle mit 100 dividirt, bezeichnen mithin Hunderte von Calorien. Die Zahl 137 wird z. B. gelesen 137 Hundert Calorien und der richtige Werth muß nach der von Thomsen für Seine Bestimmungen beanspruchten Genauigkeit jedenfalls zwischen 136.. und 138.. liegen.

Neutralisationswärme (2) von Natronhydrat durch :

	Favre und Silber- mann (3)	Thom- sen	Unterschied	
			in Cal.	in Proc.
1 Mol. Chlorwasserstoffsäure	151..	137..	14..	10
1 „ Bromwasserstoffsäure	152	137	15	11
1 „ Jodwasserstoffsäure	151	137	14	10
1 „ Salpetersäure	153	136	17	12
1 „ Ameisensäure	133	132	1	1
1 „ Essigsäure	136	132	4	3
1 „ Pyrophosphorsäure	156,5	143	13,5	9
1 „ Metaphosphorsäure	154	145	9	6
1/2 „ Schwefelsäure	158	157	1	1
1/2 „ Oxalsäure	137,5	141	— 3,5	— 2
1/2 „ Weinsäure	126,5	126,5	0	0
1/2 „ Citronsäure	132	127	5	4

(1) Vgl. z. B. auch Pogg. Ann. CXXXVIII, 71. — (2) Die Concentration der Lösungen geht nicht aus den Versuchen von Favre und Silbermann hervor; bei Thomsen ist dieselbe die in den oben mitgetheilten Versuchen näher bezeichnete. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1853, 20 u. 21.

Latente Lösungswärme (1) für je 1 Molecul :

Salz	Favre und Silbermann (2)	Thomsen	Unterschied		Ungenauigkeit der von Favre und Silbermann mittels des Queckalbercalorimeters gemachten thermochemischen Bestimmungen.
			in Cal.	in Proc.	
KNO <sub>3</sub>	— 71..	— 84..	18 ..	15	
NaNO <sub>3</sub>	— 40,5	— 50,6	10	20	
AmNO <sub>3</sub>	— 53	— 68	10	16	
KCl	— 39	— 44	5	12	
NaCl	— 5	— 12	7	59	
AmCl	— 35	— 39	4	10	
KBr	— 45	— 51	6	12	
KJ	— 48,5	— 51	2,5	5	
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	— 61,5	— 64	2,5	4	
Am <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	— 15	— 24	9	38	

Unterschiede der Neutralisationswärme der verschiedenen Basen mit Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure :

B	(B + aq, SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> + aq) — (B + aq, 2 HCl + aq)	
	Favre u. Silbermann	Thomsen
Na <sub>2</sub> O	14..	38 ..,5
K <sub>2</sub> O	8,5	38
Am <sub>2</sub> O	23	36
MgO	24	35
MnO	17	36
FeO	21	36
ZnO	43	36
CoO	28	36
NiO	30	35
CuO	26	35

C. Marignac (3) veröffentlicht die vorläufigen Ergebnisse von Untersuchungen über Wärmewirkungen bei Verdünnung von Lösungen und den Einfluß des Wassers

(1) Bei Thomsen ist die Wassermenge für jedes Aeq. Salz 400 Aeq. Wasser. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 12. — (3) N. Arch. ph. nat. XXXVI, 319; weniger ausführlich Compt. rend. LXIX, 1180; im Ann. Instit. 1869, 394; Bull. soc. chim. [2] XIII, 410; Zeitschr. Chem. 1870, 69; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 715; Chem. Centr. 1870, 49.

Wärmewir-  
kungen bei  
Verdünnung  
von Lösungen  
und Einfluß  
des Wassers  
auf Doppel-  
zersetzen.

auf die doppelten Zersetzungen, welche Umstände von Favre und Silbermann und selbst von Thomsen nicht genügend berücksichtigt worden seien. Das Versuchsverfahren ist demjenigen von Thomsen ähnlich, jedoch sei hervorgehoben, daß die seitlich vor äußeren Einflüssen geschützten Flüssigkeitsgefäße nach oben ganz offen waren und die Flüssigkeit aus dem ersteren in das zweite durch Umkehren geschüttet wurde. Die angewandten Lösungen waren so dargestellt, daß sie 1<sup>er</sup> der wasserfreien oder (bei Säuren und sauren Salzen) nur Constitutionswasser enthaltenden Körper in 10, 20, 40 . . .<sup>er</sup> enthielten (1). Sie werden als  $\frac{1}{10}$ ,  $\frac{1}{20}$ ,  $\frac{1}{40}$  . . . Lösungen bezeichnet. Die Wärmewirkung bei Verdünnung wurde durch Mischen jeder Lösung mit dem gleichen Volum Wasser bestimmt. Die Gesamtmenge der gemischten Flüssigkeit betrug meistens 500 bis 600<sup>er</sup>. Die angewandten empfindlichen Thermometer gestatteten mit großer Annäherung noch  $\frac{1}{300}^{\circ}$  abzulesen. *Ergebnisse*: 1) Der Zusatz von Wasser zu der Lösung eines einzigen Körpers bewirkt eine, positive oder negative, Temperaturänderung, die meistens nicht mehr als 0,2<sup>o</sup> für  $\frac{1}{10}$  Lösungen beträgt und sich auf nahezu  $\frac{1}{4}$  für die Verdünnung auf  $\frac{1}{20}$ , auf  $\frac{1}{16}$  für die  $\frac{1}{40}$  Lösungen verringert und deshalb unterhalb dieser Grenze fast vernachlässigt werden darf. Doch gilt diese Regel nicht für alle Fälle. So nimmt die Wärmewirkung zu bei Verdünnung der Schwefelsäure, je mehr die Lösungen verdünnt sind, und beträgt 92, 135, 185, 255<sup>cal</sup> für ein Aeq. (= 49), je nachdem die Lösung  $\frac{1}{10}$ ,  $\frac{1}{20}$ ,  $\frac{1}{40}$ ,  $\frac{1}{80}$  ist. 2) Die Mischung der Lösungen von zwei

(1) Marignac sagt in einer Anmerkung (N. Arch. ph. nat. XXXVI, 327), daß Thomsen (vgl. S. 108 u. 119) einer besseren Ueberlegung gefolgt sei (a été mieux inspiré), als Er, indem Thomsen Lösungen angewandt habe, welche alle dieselbe Anzahl Wasseräquivalente auf 1 Aeq. Salz enthielten; ein gleiches Verhältniß würde Seine Beobachtungen für verschiedene Körper unter einander vergleichbarer gemacht haben.

Salzen, welche nicht zersetzend auf einander einwirken, bringt in der Regel eine geringere Wärmewirkung hervor als die einfache Verdünnung dieser Lösungen. Am häufigsten findet Wärmeentbindung statt, wenn die beiden Salze vermuthlich gar keine Wirkung auf einander ausüben, wie z. B. bei zwei Salzen mit derselben Basis, und Wärmebindung wenn sie fähig sind ein Doppelsalz zu bilden. Zuweilen aber ist die Wärmewirkung bei diesen Reactionen viel beträchtlicher; so bei der Mischung von Alkalisulfaten mit Schwefelsäure, wobei erhebliche Wärmebindung statthat. 3) Die Verdünnung einer Lösung, welche zwei nicht aufeinander einwirkende Salze enthält, mit dem gleichen Volum Wasser bringt im Allgemeinen eine sehr schwache Wärmewirkung hervor, die nahezu gleich ist der Summe der Wärmewirkungen bei der Verdünnung beider Salze einzel genommen, und rasch abnimmt je verdünnter die Lösungen sind. Eine bemerkenswerthe Ausnahme von dieser Regel bildet die Verdünnung der sauren schwefelsauren Alkalien, welche eine beträchtliche und mit der Verdünnung rasch zunehmende Wärmeentbindung bewirkt. Beim sauren schwefelsauren Natron steigt diese Wärmewirkung für ein Aeq. von 58<sup>cal</sup> für  $\frac{1}{10}$  Lösung auf 525<sup>cal</sup> für eine  $\frac{1}{100}$  Lösung. Dieses Ergebniss liefert den Beweis und gewissermaßen das Maß für die Zersetzung dieses Salzes durch Wasser. 4) Das Mischen von zwei Salzlösungen oder von einem Salz und einer Säure, die sich zersetzen ohne ein unlösliches Product zu geben, erzeugt mehr oder weniger beträchtliche Wärmewirkungen, deren Studium Marignac bisher nicht verfolgte, weil Er nicht einsieht, wie man sie von den verwickelten, von der Verdünnung der angewandten Lösungen abhängenden Wirkungen frei machen kann. Die Versuche wurden deshalb auf eine kleine Anzahl von Körpern beschränkt, nur um zu erforschen, wie die Resultate mit dem Grade der Verdünnung sich ändern. Diese vorläufigen Versuche beweisen, daß die Wärmewirkung sich erheblich mit dem Grade

Wärmewirkungen bei Verdünnung von Lösungen und Einfluß des Wassers auf Doppelsetzungen.

Wärmewir-  
kungen bei  
Verdünnung  
von Lösungen  
und Einfluß  
des Wassers  
auf Doppel-  
zersetzen.

der Verdünnung ändert, und daß mithin auch die chemische Wirkung eine verschiedene sein kann. So entwickelt die Schwefelsäure bei der Einwirkung auf eine äquivalente Menge von salpetersaurem Natron  $218^{\text{cal}}$  für  $\frac{1}{10}$  Lösungen und  $539^{\text{cal}}$  für  $\frac{1}{80}$  Lösungen. Umgekehrt findet bei der Einwirkung von Salpetersäure auf schwefelsaures Natron eine Wärmebindung von  $1965$  bis  $1255^{\text{cal}}$  statt, je nachdem man mit  $\frac{1}{10}$  oder  $\frac{1}{80}$  Lösungen arbeitet. Daß hier wirklich eine verschiedene chemische Wirkung stattfindet, folgt auch aus der Wärmewirkung bei Verdünnung eines solchen Gemisches. Gleiche Aeq. Schwefelsäure und salpetersaures Natron in  $\frac{1}{10}$  Lösungen gemischt geben  $-90, +45, +169, +338^{\text{cal}}$ , wenn man auf  $\frac{1}{20}, \frac{1}{40}, \frac{1}{80}, \frac{1}{160}$  verdünnt. Ähnliche Erscheinungen können auch bei der Mischung zweier neutralen Salze stattfinden. Die Mischung gleicher Aeq. von schwefelsaurer Thonerde und essigsaurem Natron giebt eine Wärmebindung, die für eine Verdünnung von  $\frac{1}{10}$  bis  $\frac{1}{160}$  von  $-2454$  auf  $-3047^{\text{cal}}$  geht. Dieser Versuch zeigt außerdem die Unrichtigkeit (1) des angeblichen Principes der Thermoneutralität, wonach die Doppelzersetzung zwischen zwei neutralen Salzen überhaupt von keiner Wärmewirkung begleitet sein sollte. Auch scheint es nicht gleichgültig zu sein, ob man zwei concentrirte Salzlösungen erst mischt und dann verdünnt, oder erst verdünnt und dann mischt. Die Verdünnung nach dem Mischen concentrirter Lösungen scheint nicht so vollständig oder nicht so schnell denselben Gleichgewichtszustand herbeizuführen, wie die Mischung vorher verdünnter Lösungen.

Wärme-ent-  
wicklung bei  
der Verbin-  
dung von  
Schwefel-  
säure mit  
Wasser.

L. Pfaundler (2) hat unter Mitarbeit von J. Hopfner, Fr. Kiechl, A. Pölt und A. Wüstner Unter-

(1) Vgl. Thomsen, diesen Bericht S. 117. — (2) Besondere, gelegentlich der Naturforscherversammlung zu Innsbruck 1869 ausgegebene, Schrift.



suchungen ausgeführt über die bei der Verbindung von Schwefelsäure mit Wasser freiwerdenden Wärmemengen. Stellt man die bisher vorliegenden Resultate zusammen, nachdem man sie wo nöthig auf gleiche Einheiten reducirt hat, so bemerkt man, daß dieselben nicht immer gut harmoniren. 1<sup>te</sup> Schwefelsäuremonohydrat  $\text{SO}_3\text{HO}$  entwickelt beim Mischen mit 1, 2, 3 Aequivalenten Wasser HO folgende Anzahl von Wärmeeinheiten :

Wärmeentwicklung bei der Verbindung von Schwefelsäure mit Wasser.

1 <sup>te</sup> $\text{SO}_3\text{HO}$	Abria	Hess 1840	Hess 1842	Favre und Silbermann 1858	Thom- sen 1858	Favre und Quail- lard 1860
$\text{SO}_3\text{HO}$ mit HO . . .	64,2	63,5	77,7	64,7	65,3	66,4
$\text{SO}_3\text{HO}$ mit 2 HO . . .	94,7	95,8	110,4	94,6	—	99,5
$\text{SO}_3\text{HO}$ mit 3 HO . . .	113,0	—	—	111,9	111,9	118,8
$\text{SO}_3\text{HO}$ mit 4 HO . . .	124,2	—	—	122,2	—	130,1
$\text{SO}_3\text{HO}$ mit 5 HO . . .	131,1	127,1	148,9	130,7	130,3	139,2
$\text{SO}_3\text{HO}$ mit 6 HO . . .	—	—	—	136,2	—	146,9
$\text{SO}_3\text{HO}$ mit 7 HO . . .	—	—	—	141,8	—	152,9
$\text{SO}_3\text{HO}$ mit 8 HO . . .	—	—	—	145,1	—	—
$\text{SO}_3\text{HO}$ mit 9 HO . . .	—	—	—	148,5	—	—
$\text{SO}_3\text{HO}$ mit Ueberschuß von Wasser	—	—	—	148,5	176	—

Pfaundler hat die Wärmemengen gemessen, welche die verschiedenen Hydrate der Schwefelsäure mit einem genügenden Ueberschuß von Wasser entwickelten (1) und hieraus die gesuchten Werthe berechnet. Dieser Ueberschuß wurde so gewählt, daß jedenfalls alle entwickelbare Wärmemenge entbunden wurde, immerhin aber so klein als möglich, damit die Temperaturerhöhung und damit auch die Genauigkeit der Methode nicht zu gering ausfiel. Dabei war es vortheilhaft, der schließlichen Mischung stets dieselbe Zusammensetzung zu geben, weil dann nur eine einzige genaue Bestimmung ihrer Wärmecapacität nöthig

(1) Wie Pfaundler bemerkt ist dieses Verfahren schon eingeschlagen worden von Thomsen; vgl. Jahresber. f. 1858, 81.

Wärmeent-  
wicklung bei  
der Verbin-  
dung von  
Schwefel-  
säure mit  
Wasser.

war, um alle Versuche berechnen zu können. Pfaundler fand es zweckmässig, das Hydrat  $\text{SO}_3 \cdot 120\text{HO}$  als Zusammensetzung der resultirenden Mischung zu nehmen. Die Analyse der Hydrate geschah durch Uebersättigen der abgewogenen Säure (5 bis  $10^{\text{gr}}$ ) mit einer gewogenen Menge kohlensauren Natrons und Messung des kleinen Ueberschusses des Alkali's mit titrirter Schwefelsäure. Das Hydrat  $\text{SO}_3 \cdot \text{HO}$  wurde mit besonderer Sorgfalt aus destillirter Säure, die stets unter 100 pC.  $\text{SO}_3 \cdot \text{HO}$  enthält, durch Auflösen von wasserfreier Säure und Wiederversetzen mit Wasser bis zum richtigen Gehalte dargestellt. Die Hydrate von  $\text{SO}_3 \cdot 2\text{HO}$  an wurden sämmtlich so dargestellt, dass man zuerst eine dem berechneten Procentgehalte nahekommende, aber noch etwas zu concentrirte Mischung anfertigte, dieselbe genau analysirte, dann die berechnete Menge Wasser zumischte. Von der so erhaltenen Flüssigkeit wurden 3 bis 6 dünnwandige Glaskugeln für die Mischungsversuche und zwei kleinere zu Controlanalysen gefüllt. Diese Füllung wurde ohne Erhitzung mittelst der Luftpumpe bewerkstelligt. Die Versuche wurden nun auf folgende Weise angestellt: das zu untersuchende Hydrat wurde in zwischen 10 und  $50^{\text{gr}}$  wechselnden Gewichtsmengen in dünnwandigen Glaskugeln mit enger Stielröhre eingefüllt, deren Wägung vor und nach der Füllung das Gewicht der Säure und des Glases ergab. Hierauf kam eine dieser Kugeln auf ein kleines flaches Körbchen, welches im Calorimeter hing, und wurde in dem Wasser, dessen Menge so berechnet war, dass bei der Mischung das Hydrat  $\text{SO}_3 \cdot 120\text{HO}$  entstehen musste, so lange hin und her bewegt, bis man sicher sein konnte, dass Säure und Wasser gleiche Temperatur angenommen hatten. Jetzt wurde das Thermometer abgelesen und sogleich die Kugel zerbrochen. Die Säure vermischte sich beim Umrühren in weniger als einer Secunde mit der ganzen Flüssigkeit und das Thermometer stieg rasch, um dann sehr bald fest stehen zu bleiben, da wegen der grossen Mengen der an-

gewendeten Flüssigkeiten und der kurzen Dauer des Versuches der Einfluss der umgebenden Luftschichten ganz und gar unmerklich war.

Wärmeentwicklung bei der Verbindung von Schwefelsäure mit Wasser.

Aus den so erhaltenen Beobachtungswerten hat Pfaundler die in folgender Tabelle zusammengestellten Resultate berechnet :

Formel	Mit einem Ueberschuss von Wasser entwickelte Wärmemenge		Freiwerdende Wärmemenge beim Entstehen des angeschriebenen Hydrats aus 1 Gramm Monohydrat	Freiwerdende Wärmemenge beim Zusatz je eines Äquivalents Wasser zu 1 Gramm Monohydrat
	per Gramm der Substanz	per Gramm in der Substanz enthaltenen Monohydrates		
$\text{SO}_3\text{HO}$	181,16	181,16	0	0
$\text{SO}_3, 1\frac{1}{2}\text{HO}$	180,66	142,69	38,47	—
$\text{SO}_3, 2\text{HO}$	94,15	111,44	69,72	69,72
$\text{SO}_3, 2\frac{1}{2}\text{HO}$	78,06	93,19	87,97	—
$\text{SO}_3, 3\text{HO}$	56,84	77,72	103,44	33,72
$\text{SO}_3, 3\frac{1}{2}\text{HO}$	47,05	68,66	112,50	—
$\text{SO}_3, 4\text{HO}$	40,15	62,31	118,85	15,41
$\text{SO}_3, 5\text{HO}$	28,50	49,43	131,73	12,88
$\text{SO}_3, 6\text{HO}$	21,04	40,36	140,80	9,07
$\text{SO}_3, 7\text{HO}$	15,73	33,07	148,09	7,29
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
$\text{SO}_3, 120\text{HO}$	0	0	181,16	—

Die in der vorletzten Columne enthaltenen Zahlen sind unmittelbar vergleichbar mit den vorhin angeführten Werten der früheren Beobachter.

Berthelot und Louguinine (1) haben, behufs der mehr unmittelbaren Bestimmung der Wärmevorgänge bei organischen Reactionen als solche die von Favre und Silbermann (2) ermittelten Verbrennungswärmen gewähren (3), die Wärmewirkungen bei doppelten Um-

Wärmewirkungen bei doppelten Umsetzungen.

(1) Compt. rend. LXIX, 626; J. pharm. [4] XI, 353, 433; Bull. soc. chim. [2] XIII, 292; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 641. — (2) Jahresber. f. 1862, 17 ff. — (3) Berthelot, Jahresber. f. 1865, 53 ff.

Wärmewir-  
kungen bei  
doppelten  
Umsetzun-  
gen.

setzungen untersucht, welche in kurzer Zeit und bei gewöhnlicher Temperatur sich vollenden ohne Nebenproducte zu liefern. Die zunächst erhaltenen Ergebnisse betreffen die Bildung der Säurechloride und Säureanhydride. Zu den Versuchen diente ein Calorimeter aus Platin, welches 600<sup>er</sup> Wasser fassen konnte, mit einem Deckel verschlossen wurde und von allen Seiten mit Baumwolle und einer silbernen Hülle umgeben war. Die angewandten Thermometer mit willkürlicher Scala zeigten  $\frac{1}{200}^{\circ}$  an. Der Nullpunkt derselben wurde nach jedem Versuche festgestellt, ebenso der absolute Werth eines Grades; außerdem wurden sie mit Regnault's Musterthermometern verglichen. Im Allgemeinen wurde das mit Wasser oder mit verdünnter Alkalilösung gefüllte Calorimeter gewogen, dann direct und in einer geeigneten Tiefe das Säurechlorid oder die verdünnte Säurelösung eingetragen und durch eine schließliche Wägung das Gewicht bestimmt und durch alkalimetrische Versuche controlirt. Die Massen des Calorimeters, des Glases und des Quecksilbers des Thermometers waren durch besondere Wägungen bekannt und ihr gesammter calorimetrischer Wasserwerth betrug etwa  $\frac{1}{100}$  des angewandten Wassers. Die Correction wegen des Erkaltens blieb fast immer geringer als  $\frac{1}{100}$ , zuweilen sogar als  $\frac{1}{1000}$  der ganzen Temperaturerhöhung. Es wurde mit hinreichend großen Wassermengen gearbeitet, um die einer größeren Verdünnung und der Verschiedenheit der specifischen Wärmen des Wassers und der Lösungen entspringenden Fehler vernachlässigen zu können.

*Zersetzung des Acetylchlorids durch Wasser.* Für ein Aeq. = 78,5<sup>er</sup> Chloracetyl berechnen sich im Mittel von drei Bestimmungen 23300<sup>cal</sup>. Die Auflösungswärme von ein Aeq. Salzsäuregas ergab sich im Mittel von vier Versuchen zu 17430<sup>cal</sup> (1), diejenige von ein Aeq. krystallisir-

(1) Favre soll nach Berthelot und Louguinine die Zahl 17500

barer geschmolzener Essigsäure zu etwa 400<sup>cal</sup>. Demnach ist die bei der Umsetzung  $C_4H_3O_2Cl + H_2O_2 = C_4H_4O_4 + HCl$  entwickelte Wärme = 23300 — 17400 — 400 = 5500<sup>cal</sup>, wenn man die einzelnen Körper in ihrer gewöhnlichen Form voraussetzt.

Wärmewir-  
kungen bei  
doppelten  
Umsetzun-  
gen.

*Die Verbindungswärme von ein Aeq. Chlorwasserstoffsäure mit ein Aeq. Kali* in verdünnten Lösungen betrug im Mittel aus zwei Versuchen, übereinstimmend mit Favre und Silbermann (1), 15700<sup>cal</sup>, welche Zahl sich unter Berücksichtigung der spec. Wärme von Chlorkaliumlösungen (2) zurückführt auf 14900<sup>cal</sup>. *Die Verbindungswärme von ein Aeq. Essigsäure mit Kali* betrug im Mittel von drei Versuchen 14100<sup>cal</sup>, welche Zahl sich unter Berücksichtigung der spec. Wärme von Lösungen des Kaliumacetats zurückführt auf ungefähr 13400.

*Zersetzung des Acetylbromids durch Wasser.* Für ein Aeq. berechnen sich als Mittel von drei Bestimmungen ebenfalls 23300<sup>cal</sup>. Die Auflösungswärme von ein Aeq. Bromwasserstoffgas ergab sich im Mittel von vier Versuchen zu 21150<sup>cal</sup> (3). Demnach ist die bei der Umsetzung  $C_4H_3O_2Br + H_2O_2 = C_4H_4O_4 + HBr$  entwickelte Wärme = 23300 — 21150 — 400 = 1800<sup>cal</sup>, wenn man die einzelnen Körper in ihrer gewöhnlichen Form voraussetzt.

*Zersetzung des Acetyljodids durch Wasser.* Für ein Aeq. berechnen sich als Mittel von drei Bestimmungen 21400<sup>cal</sup>. Doch dauerte diese Umsetzung gegen 1/4 Stunde, wodurch eine Correction wegen der Abkühlung im Betrag von 1/100 des Gesamtwerths nöthig wurde. Die Auflösungswärme von ein Aeq. Jodwasserstoff ergab sich im

haben, nach Jahresber. f. 1853, S. 12 ist aber die Favre'sche Zahl 16410. — (1) Jahresber. f. 1853, 20. — (2) Vgl. Schüller, diesen Bericht S. 94. — (3) Favre giebt 19100, vgl. Jahresber. f. 1853, 12; Berthelot und Louguinine vermuthen, daß Derselbe mit concentrirten Lösungen gearbeitet habe.

Wärmewir-  
kungen bei  
doppelten  
Umsetzun-  
gen.

Mittel von drei Versuchen zu  $19570^{\text{cal}}$  (1). Demnach ist die bei der Umsetzung  $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{J} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4 + \text{HJ}$  entwickelte Wärme  $= 21400 - 19570 - 400 = 1800^{\text{cal}}$ , wenn man die einzelnen Körper in ihrer gewöhnlichen Form voraussetzt.

*Zersetzung des Butyrylbromids durch Wasser.* Für ein Aeq. ergaben sich  $27000^{\text{cal}}$ . Doch dauerte die Einwirkung fast eine Stunde und stieg die wegen des Erkaltes anzubringende Correction auf  $\frac{1}{6}$  des Gesamtwerths. Es wurde deshalb das Ergebniss durch die Umsetzung mit verdünnter Kalilösung controlirt, welche für ein Aeq.  $56100^{\text{cal}}$  gab. Zieht man hiervon ab die im Mittel von zwei Versuchen  $14950^{\text{cal}}$  betragende Verbindungswärme der Buttersäure mit Kali in verdünnten Lösungen und die nach Favre (2)  $15500^{\text{cal}}$  betragende Verbindungswärme verdünnter wässriger Bromwasserstoffsäure mit Kali, so ergeben sich als Umsetzungswärme des Butyrylchlorids mit Wasser indirect  $25650^{\text{cal}}$ . Das Mittel des directen und indirecten Werthes beträgt also  $26300^{\text{cal}}$ . Die Lösungswärme von ein Aeq. Buttersäure in Wasser betrug etwa  $600^{\text{cal}}$ . Demnach ist die bei der Umsetzung  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{Br} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4 + \text{HBr}$  entwickelte Wärme  $26300 - 21150$  (3)  $- 600 = 4650^{\text{cal}}$ , wenn man die einzelnen Körper in ihrem gewöhnlichen Zustand voraussetzt.

*Zersetzung des Essigsäureanhydrids durch Wasser.* Für ein Aeq.  $= 102^{\text{gr}}$  ergaben sich als Mittel aus zwei Versuchen  $12800^{\text{cal}}$ . Die wegen der eine Stunde langen Dauer der Umsetzung erforderliche Correction bezüglich des Erkaltes betrug  $\frac{1}{14}$  des Gesamtwerths. Daher ergeben sich nach Abzug der Lösungswärme der Essigsäure für die Umsetzung  $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$   $12000^{\text{cal}}$ .

(1) Favre giebt 18900, vgl. Jahresber. f. 1858, 12; Berthelot und Louguinine vermuthen, dass derselbe weniger verdünnte Lösungen angewandt habe. — (2) Jahresber. f. 1858, 21. — (3) Vgl. S. 127 dieses Berichts.

Mit Hülfe der vorstehenden thermischen Versuchsergebnisse leiten Berthelot und Louguinine die positive oder negative Wärmeentwicklung für eine Anzahl von Reactionen ab, welche auf Säureanhydride und Chloride Bezug haben und schliessen hieraus auf Möglichkeit oder Unmöglichkeit der betreffenden Umsetzungen (1).

J. Thomsen (2) hat die von L. Hermann (3) angestellten Versuche zur Berechnung der Verbrennungswärme organischer Verbindungen einer Kritik unterworfen, der gegenüber Ad. Baeyer (4) das Unternehmen Hermann's in Schutz nimmt, wenn schon Er dasselbe bei der geringen Anzahl von beobachteten Verbrennungswärmen für verfrüht hält.

Verbrennungswärme organischer Verbindungen.

F. A. Abel (5) weist durch viele Versuche mit verschiedenen explosiven Substanzen nach, daß die Schnelligkeit, die Art und das Resultat der Umwandlung derselben sich mit den Umständen ändert, deren Zusammentreffen den chemischen Vorgang hervorruft. Derselbe kommt zu dem Schluss, daß die von der Zündmasse, dem Schießpulver oder Knallquecksilber entwickelte Wärmemenge nicht die Bedingung ist für die Heftigkeit der Detonationen des Nitroglycerins und der Schiefsbaumwolle. Letztere konnte selbst durch Anwendung einer relativ grossen Menge von Jodstickstoff nicht zur Explosion gebracht werden, durch Chlorstickstoff erst dann, als die Detonation von 3,25<sup>er</sup> des letzteren unter Wasser erfolgte. Nach Abel ist die Leichtigkeit der Uebertragung einer Explosion auf andere Körper von dem Synchronismus der jede Explosion begleitenden Schwingungen bedingt.

Eigenschaften explosiver Körper.

(1) Vgl. Berthelot, Jahresber. f. 1867, 73. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 482; Chem. Centr. 1869, 789; Zeitschr. Chem. 1869, 716. — (3) Jahresber. f. 1868, 62. — (4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 576; im Ausz. Chem. Centr. 1869, 1024; Zeitschr. Chem. 1869, 716. — (5) Compt. rend. LXIX, 105; Lond. R. Soc. Proc. XVII, 395; im Ausz. Instit. 1869, 250.

Messung der  
explosiven  
Eigenschaften  
des Chlor-  
stickstoffs.

H. Sainte-Claire Deville und P. Hautefeuille (1) haben unter Benutzung mehrerer von Favre gegebenen Beobachtungswerthe die Verbindungswärme des Chlors mit Stickstoff zu  $\text{NCl}_3$  bestimmt nach zwei verschiedenen Methoden, nämlich 1) durch Behandlung des salzsaurer Ammoniaksalzes mit Chlor und 2) durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf das Ammoniaksalz. Nach der ersten Methode fanden Dieselben die Verbindungswärme, bezogen auf die Elemente in Gasform, zwischen  $-37766$  und  $-37794$  Cal. für ein Aeq.; nach der zweiten, welche mehr Vorzüge bot, zwischen  $-38751$  und  $-38204$ , im Mittel zu  $-38478$  Cal. Deville und Hautefeuille überzeugten sich durch Zersetzung einer bestimmten Menge Chlorstickstoff vermittels einer stark salzsauren normalen Lösung von arseniger Säure, daß dessen Zusammensetzung wirklich der Formel  $\text{NCl}_3$  entspricht, wie in den Berechnungen der Verbindungswärme vorausgesetzt war. Nach den gefundenen Werthen würde bei der Detonation des Chlorstickstoffs zu einem dem seinigen gleichen Gasvolum die Temperatur sich auf  $2128^\circ$  und der Druck auf 5361 Atmosphären erheben, bei der Detonation an der Luft, unter einem Druck von  $760^{\text{mm}}$ , würde die Temperatur des Chlors und Stickstoffs  $1698^\circ$  sein. Nach Abel detonire der Chlorstickstoff an freier Luft auf einem Uhrglas ohne letzteres zu zerbrechen, während dagegen unter einer dünnen Wasserschichte in einer äußerst kurzen Zeit von der Gewichtseinheit die der Verbindungswärme entsprechende potentielle Energie von 135280 Kilogramm-Meter entwickelt werde.

Wärmeent-  
wicklung bei  
Explosion der  
Glasthränen.

L. Dufour (2) hat durch eine ausgedehnte Untersuchung der Wärmeentwicklung bei Explosion der Glas-

(1) Compt. rend. LXIX, 152; Instit. 1869, 258; im Ausz. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 431. — (2) N. Arch. ph. nat. XXXIV, 125; im Ausz. Compt. rend. LXVIII, 398; Phil. Mag. [4] XXXVII, 478.



thränen gefunden, daß die Temperatur des entstehenden Glaspulvers diejenige der Glastränen im Mittel um  $0,30^{\circ}$  überstieg. Derselbe schreibt diese Wärmeentwicklung der die Explosion begleitenden Molecularbewegung zu, welche Er mit derjenigen gespannter Metallfäden bei der plötzlichen Rückkehr zu ihrer ursprünglichen Länge vergleicht.

Berthelot (1) hat in einer umfangreichen Abhandlung die von Ihm (2) seit 5 Jahren über verschiedene thermochemische Fragen veröffentlichten Mittheilungen zusammengestellt, als Fortsetzung der von Ihm (3) 1865 gegebenen Untersuchungen. Die I. Abtheilung handelt von den *Reactionen mit Wärmebindung oder Wärmeentbindung* und betrachtet des Näheren 1) die unter Wärmebindung gebildeten Verbindungen; 2) die doppelten Zersetzungen; 3) die Bildung und Zersetzung der Ameisensäure; 4) die Gährung und die Constitution des Zuckers; 5) verschiedene Verbindungen welche bei ihrer Zersetzung Wärme entbinden; 6) die Bildung des Stickoxyduls und die Zersetzung des salpetersauren Ammoniaks; 7) die chemische Wirkung des Lichts; 8) die Contactwirkungen; 9) die Umwandlung in isomere Körper; 10) den Einfluß des Drucks auf chemische Erscheinungen; 11) die Temperaturänderungen bei der Mischung von Flüssigkeiten; 12) einen allgemeinen Grundsatz bei chemischen Reactionen. Die II. Abtheilung handelt vom *Gleichgewicht bei den durch Hitze vor sich gehenden Reactionen* und betrachtet des Näheren 1) die Zersetzung organischer Verbindungen durch Hitze; 2) die Wirkung des electrischen Funkens auf Sumpfgas; 3) die Vereinigung des freien Stickstoffs mit Acetylen und die directe Synthese der

Thermochemische Untersuchungen.

(1) Ann. chim. phys. [4] XVIII, 5 bis 201. — (2) Vgl. die seit-  
herigen Jahresberichte und auch diesen Bericht S. 19, 27, 28, 125. —  
(3) Ann. chim. phys. [4] VI, 290 bis 464.

Cyanwasserstoffsäure; 4) die Bildung und Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs; 5) das chemische Gleichgewicht zwischen Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; 6) die Spectralanalyse einiger Gasmischungen im Gleichgewicht; 7) den Einfluß des Drucks auf das chemische Gleichgewicht und insbesondere auf die Einwirkung zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff.

Thermo-  
chemie.

A. Naumann (1) hat in einer besonderen Schrift den Versuch gemacht, in möglichst faßlich und elementar gehaltener Darstellung die neueren Anschauungen über das Wesen der Wärme und die hieraus sich ableitenden Ergebnisse als Grundlage für eine möglichst einheitliche Darlegung der Beziehungen zwischen Wärme und chemischen Erscheinungen zu verwerthen. Der eingehendsten Betrachtung war die chemische Zersetzung durch Hitze fähig, weil dieselbe einen verhältnißmäßig einfachen chemischen Vorgang darstellt, bei welchem nur ein einziger Körper und die Bewegungszustände seiner Bestandtheile zu berücksichtigen sind. Von verwickelteren chemischen Vorgängen konnten unter sonst gleichen Verhältnissen diejenigen näher untersucht werden, welche sich auf gasförmige Körper beziehen, weil die mechanische Wärmetheorie selbst gerade über den Gaszustand die ausgebildetsten Vorstellungen besitzt.

Zweiter Satz  
der mechani-  
schen Wärme-  
theorie und  
chemische  
Lösung.

J. Loschmidt (2) beleuchtet den zweiten Satz der mechanischen Wärmetheorie und untersucht die Anwendbarkeit desselben auf den Proceß der chemischen Lösung.

Dampfspan-  
nung und Ver-  
dampfungs-  
wärme des  
Salmiaks.

A. Horstmann (3) hat aus Versuchen über die Dampfspannung des Salmiaks, bei welchen aber, wie Derselbe bemerkt, die Temperaturbestimmungen Fehler von mehreren Graden enthalten, die in der ersten Columne

(1) Grundriß der Thermochemie, Braunschweig 1869. — (2) Wien. Acad. Ber. LIX (zweite Abth.), 395; im kurz. Ausz. Instit. 1869, 159. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 137; Zeitschr. Chem. 1869, 371; Bull. soc. chim. [2] XIII, 35.

der folgenden Tabelle verzeichneten Dampfspannungen abgeleitet. Da sich hierbei die Verdampfung des Salmiaks in derselben Weise vom Drucke abhängig zeigte, wie die Verdampfung von Flüssigkeiten, so hat Horstmann aus der Spannungscurve die Verdampfungswärme berechnet nach der bekannten Formel der mechanischen Wärmetheorie  $R = AT (s - \sigma) \frac{dp}{dt}$  — worin A das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit,  $\sigma$  und s die Volume der Gewichtseinheit des verdampfenden Körpers vor und nach der Verdampfung bezeichnen — unter Vernachlässigung von  $\sigma$ , welches gegen s sehr klein ist, und unter der Annahme, daß der Salmiak bei der Verdampfung vollständig in Ammoniak und Chlorwasserstoff zerfalle :

Dampfspannung und Verdampfungswärme des Salmiaks.

P	t	$\frac{dp}{dt}$	R
340°	778,1 <sup>mm</sup>	19,39 <sup>mm</sup>	698,9 <sup>cal</sup>
300	259,5	7,83	739,1
260	68,7	2,51	774,1
220	13,7	0,61	801,6

Marignac (1) fand die Verdampfungswärme ebenfalls nahezu gleich der Verbindungswärme von Ammoniak und Chlorwasserstoff zwischen 617 und 818, im Mittel 706<sup>cal</sup>. Ist die Dichte d des Salmiakdampfes größer als die eines Gemisches von Ammoniak und Chlorwasserstoff (= 0,925), so ist R mit  $\frac{0,925}{d}$  zu multipliciren. Wäre z. B. bei der Verdampfung unter gewöhnlichem Druck  $d = 1,01$ , wie sie Deville (2) für 360° angiebt, so fände sich  $R = 640,0$  statt 698,9.

(1) Jahresber. f. 1868, 71. — (2) Deville und Troost, Jahresber. f. 1863, 17.

Anwendung  
der Dissocia-  
tion für pyro-  
metrische  
Messungen.

A. Lamy (1) schlägt ein auf die Dissociation insbesondere des kohlensauren Kalks (2) sich gründendes Pyrometer vor. Als Maßstab für die Temperatur dient die mit derselben wachsende Dissociationsspannung. Das Pyrometer besteht aus einem auf beiden Seiten glasirten Porcellanrohr, welches an dem einen dem Feuer auszusetzenden Ende geschlossen ist und Kalkspath oder gepulverten weißen Marmor enthält, während das andere Ende mit einer zweischenkeligen, Quecksilber enthaltenden Glasröhre, also mit einem Manometer, in Verbindung steht. Das an den meisten der in der Industrie verwendeten Oefen leicht anzubringende Instrument giebt die Temperatur, von beiläufig 800° beginnend, durch bloßes Ablesen an und das Manometer kann in beliebiger Entfernung angebracht werden, weil seine Angaben nur von den Maximalspannungen abhängen. Das Marmorpyrometer gewinnt an Empfindlichkeit in dem Maße, als die Temperatur sich erhöht.

Dissociation  
der flüssigen  
Schwefel-  
säure.

W. Dittmar (3) hat im Anschluß an die Versuche von Marignac (4), wonach der beim Einkochen von wässriger Schwefelsäure bis zu constanter Zusammensetzung bleibende Rückstand die Zusammensetzung  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \frac{1}{12}\text{H}_2\text{O}$  besitzt, eine synthetisch dargestellte reine Säure von nahezu 100 pC. Gehalt an  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bezüglich ihres Verhaltens bei der Destillation unter höherem und unter geringerem Druck als dem der Atmosphäre untersucht. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. P bedeutet den Druck im Inneren des Destillationsapparats in Cmtr. Quecksilber; A das Aequivalent,

(1) Compt. rend. LXIX, 347; Dingl. pol. J. CXCIV, 209; Pogg. Ann. CXLI, 304; J. pr. Chem. CVII, 382; Anzeige in Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 556, 615; Instit. 1869, 241. — (2) Vgl. Debray, Jahresber. f. 1867, 85. — (3) Zeitschr. Chem. 1870, 1 (der chem. Section der Niederrhein. Gesellschaft mitgetheilt am 10. Juli 1869); Chem. Soc. J. [2] VII, 446; im Ausz. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 717; Chem. News XX, 258. — (4) Jahresber. f. 1853, 325.

d. h. die 40 Thln. Anhydrid entsprechende Menge der als Destillationsrückstand erhaltenen Säure, also derjenigen Schwefelsäure, welche unter  $P^{\text{mm}}$  Druck ohne Zusammensetzungsänderung kocht.

Dissociation  
der flüssigen  
Schwefel-  
säure.

Nr.	P	A bestimmt mit		von Marignac gefunden
		NaHΘ	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	
1	3-5 <sup>mm</sup>	49,6 49,4	—	49,75
2	2,8	—	49,41 49,53	
3	3,0	49,4	49,47	
4	37	49,6		
5	35	49,5		
6	73-76	49,6		
7	76,6	49,6	49,70	
8	166	—	49,88	
9	181	—	49,78	
10	214	—	49,82	

Demnach bleibt trotz der weiten Grenzen, innerhalb deren sich P ändert, doch A nahezu constant und zeigt den der Marignac'schen Säure entsprechenden Werth. Indessen sei es doch unverkennbar, daß das Aequivalent der Säure, wenn auch sehr langsam, mit dem Druck wachse, d. h. daß die Säure  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \frac{1}{12}\text{H}_2\text{O}$ , welche beim Sieden unter gewöhnlichem Atmosphärendruck eine so große Beständigkeit zeigt, bei der Destillation unter geringerem Druck unter Abgabe von Wasser, und bei höherem unter Verlust von  $\text{SO}_3$  zersetzt werde. Aber selbst wenn dies nicht der Fall wäre, so würde aus der Beständigkeit der Flüssigkeitsmasse von der Zusammensetzung  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \frac{1}{12}\text{H}_2\text{O}$  bei der Destillation noch lange nicht die Existenz eines chemischen Moleküls von der ungewöhnlichen Zusammensetzung  $12\text{SO}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  folgen. Die vorliegenden Thatsachen ließen sich vielmehr ganz gut erklären, ohne daß man aufhöre  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als die im Molekül beständigste Verbindung von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_3$  anzusehen.

Dissociation  
der flüssigen  
Schwefel-  
säure.

Da diese Verbindung im Dampfzustand wenigstens oberhalb einer gewissen Temperatur nicht bestehen könne, sondern in  $\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zerfalle, so lasse sich ganz wohl annehmen, daß in flüssiger Schwefelsäure, selbst bei noch weit unter dem Kochpunkt liegenden Temperaturen, ein erheblicher Bruchtheil der vorhandenen Molecüle bereits die Temperatur, den Bewegungszustand, angenommen habe, bei dem  $\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  sich trennen müssen. Die isolirten Molecüle  $\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  würden sich auf ihren Wanderungen meist mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -molecülen zu Verbindungen wie  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  vereinigen. Wenn man nun annähme, daß von diesen complicirteren Molecülen die letzteren beständiger seien als die ersteren, so müßten bei der Destillation der Säure die Molecüle  $\text{SO}_3$  im Dampf um so mehr überwiegen, je höher die Temperatur, d. h. je höher der Druck ist, unter dem das Sieden stattfindet.

Diather-  
manic.

Nur wenige Stoffe sind bekannt, welche auch in dickeren Schichten einen größeren Antheil der von Kohlenrufs bei  $100^\circ$  ausgestrahlten Wärme hindurchlassen, nämlich : Steinsalz, Flußspath, Schwefel, Schwefelkohlenstoff, Jod in Auflösung, Brom, Sylvin. Diese Stoffe sind zum Theil Elemente, anderentheils Chlor-, Fluor-, Schwefelverbindungen. K. Schultz-Sellack (1) hat nun gefunden, daß nicht nur alle Chlorverbindungen, sondern auch Brom-, Jod-, Fluorverbindungen der einfachen Stoffe, und auch eine Anzahl Sulfide, welche in dem für diese Untersuchung geeigneten Zustand erhalten werden konnten, einen beträchtlichen Theil der Kohlenrufswärme hindurchlassen. Folgende Zahlen geben die durchgelassene Wärmemenge procentisch auf den Werth der directen Strah-

(1) Berl. Acad. Ber. 1869, 745; N. Arch. ph. nat. XXXVII, 54; Phil. Mag. [4] XXXIX, 396; etwas ausführlicher in Pogg. Ann. CXXXIX, 182; im Ausz. Ann. chim. phys. [4] XIX, 475.

lung aus den Ablenkungen des Spiegelgalvanometers be-

rechnet.

Diather-

manie.

Durchstrahlte Substanz	Dicke	Durchgehende Wärme-	
		Ruß von 100°	Leuchtgas-flamme
Chlorsilber, AgCl . . . . .	3 <sup>mm</sup>	46 p. C.	30 p. C.
Bromsilber, AgBr . . . . .	3	45	42
Bromkalium, KBr . . . . .	3	16	13
Jodkalium, KJ . . . . .	3	11	10
Kryolith, Al <sub>2</sub> Na <sub>3</sub> Fl <sub>12</sub> . . . . .	10	7	23
Zinkblende, ZnS . . . . .	5	29	23
Schwefelarsen mit Schwefel, {	0,8	21	26
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> . . . . .	8	8	12
Glasiges Selen . . . . .	0,4	50	36
	3	16	5

Die meisten Substanzen waren nicht völlig homogen, so daß ein Theil der Wärme auch durch Diffusion und Reflexion verloren gehen mußte.

Eine Anzahl flüssiger Verbindungen und Auflösungen von Stoffen, welche fest nicht im geeigneten Zustande erhalten werden konnten, wurden in einem mit planparallelen 2<sup>mm</sup> dicken Steinsalzplatten verschlossenen Glasgefäß in 8<sup>mm</sup> dicker Schicht untersucht. Folgende Zahlen geben die durch das gefüllte Gefäß hindurchgehende Wärme in Procenten von der durch das leere Gefäß hindurchgehenden Menge, ergeben also eben so wenig wie die in der ersten Tabelle aufgeführten absolute Werthe der Absorption.

Durchstrahlte Substanz	Durchgehende Wärme	
	Ruß von 100°	Leuchtgas-flamme
Zinnchlorid, SnCl <sub>4</sub> . . . . .	44 p. C.	80 p. C.
Schwefelchlorid, SCl <sub>2</sub> . . . . .	41	95
Schwefelkohlenstoff, CS <sub>2</sub> . . . . .	50	51
10 Thl. Phosphor in 1 Thl. Schwefelkohlenstoff	52	57
1,5 , Zinnjodid, SnJ <sub>4</sub> , in 1 Thl.	44	47
1 Thl. Dreifach-Chlorkohlenstoff, C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> , in 4 Thl. Schwefelkohlenstoff . . . . .	5	38
Chloroform, CHCl <sub>3</sub> . . . . .	2	30
Äthylchlorid, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> . . . . .	0	12
Äthyljodid, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> J . . . . .	0	12

Die Haloïdverbindungen complexer Radicale scheinen die Eigenschaft der Haloïdverbindungen der Elemente, in fester oder flüssiger Form für die Kohlenrufswärme von  $100^{\circ}$  theilweise diatherman zu sein, nicht zu theilen.

Diatherman-  
sie des  
Sylvins

H. Knoblauch (1) kommt durch Untersuchungen über den Durchgang der strahlenden Wärme durch Sylvin (2) zu folgenden Ergebnissen: Das Chlorkalium, Sylvin, ist eine thermisch farblose Substanz, welche bei glatter Oberfläche jeder Art von Wärme eine gleiche Durchstrahlung gestattet, die Verschiedenheit der Wärmestrahlen möge davon herrühren, daß dieselben von ungleichen Wärmequellen ausgegangen, von verschiedenartigen diathermanen Platten hindurchgelassen oder von ungleichen rauhen Flächen zurückgeworfen sind. Ein Mattschleifen der Oberfläche führt eine Ungleichheit dieses Durchgangs herbei, indem es denselben um so mehr beeinträchtigt, je mehr die Wärmestrahlen dem Parallelismus sich nähern. Die Brechung durch ein Chlorkalium-Prisma läßt das Maximum der Wärme im dunkeln Raum neben dem Roth auftreten, von wo aus dieselbe nach beiden Seiten hin, jedoch langsamer im sichtbaren als im unsichtbaren Theile abnimmt. Auf Chlorkalium-Platten gezogene Gitter sind geeignet, die Wärmeinterferenz in durch die Absorption nicht getrübbten Intensitätsverhältnissen darzustellen.

Emission und  
Absorption  
der Wärme.

G. Magnus (3) theilt als wesentliche Ergebnisse einer über Emission und Absorption der bei niederen Temperaturen ausgestrahlten Wärme folgende mit: 1) Die verschiedenen Körper strahlen, bis  $150^{\circ}$  erhitzt, verschiedene Arten von Wärme aus; 2) es giebt Körper, die nur eine

(1) Pogg. Ann. CXXXVI, 66; im Ausz. Ann. chim. phys. [4] XVII, 474; N. Arch. ph. nat. XXXIV, 272. — (2) Vgl. Magnus, Jahresber. f. 1868, 79. — (3) Berl. Acad. Ber. 1869, 482; Pogg. Ann. CXXXVIII, 333; Phil. Mag. [4] XXXVIII, 403; Ann. chim. phys. [4] XVIII, 434; Instit. 1869, 382; N. Arch. ph. nat. XXXVI, 51; Sill. Am. J. [2] L, 105.



Wärmeart aussenden, andere, die viele ausstrahlen; 3) zu den ersteren gehört das Steinsalz wenn es ganz rein ist. Ebenso wie der glühende Dampf desselben oder des einen seiner Bestandtheile, des Natriums, nur eine Farbe ausstrahlt, ebenso sendet es selbst bei 150° nur eine Art von Wärme aus. Es ist monothermisch wie sein Dampf monochromatisch ist; 4) das Steinsalz absorbiert die vom Steinsalz ausgestrahlte Wärme in grosser Menge und stärker als die des Sylvins und andere Wärmearten. Es lässt daher nicht, wie Melloni (1) und wie Knoblauch (2) behaupten, alle Wärmearten gleich gut durch; 5) die Absorption durch Steinsalz nimmt mit der Dicke der absorbirenden Platte zu; 6) die grosse Diathermansie des Steinsalzes beruht nicht auf einem geringen Absorptionsvermögen desselben für die verschiedenen Wärmearten, sondern darauf, dass es nur eine einzige Wärmeart ausstrahlt und folglich auch nur diese eine absorbiert, und dass fast alle anderen Körper bei der Temperatur von 150° Wärme aussenden, die nur einen kleinen Theil oder gar keine von den Strahlen enthält, welche das Steinsalz aussendet; 7) Sylvin, Chlorkalium, verhält sich ähnlich wie das Steinsalz, ist aber nicht in gleichem Masse monothermisch. Auch bei diesem ist die Analogie mit seinen glühenden Dämpfen oder denen des Kaliums vorhanden, das bekanntlich ein fast continuirliches Spectrum liefert; 8) der Flusspath absorbiert die reine Steinsalzwärme fast vollständig. Man sollte deshalb erwarten, dass die Wärme, die er aussendet, auch stark vom Steinsalz absorbiert werde. Es gehen indess 70 pC. derselben durch eine Steinsalzplatte von 20<sup>mm</sup> Dicke. Mit Rücksicht auf die Summe der Wärme, die der Flusspath aussendet und die mehr als dreimal grösser als die vom Steinsalz ist, liesse sich diese Erscheinung wohl er-

Emission und  
Absorption  
der Wärme.

(1) Jahresber. f. 1854, 73; f. 1853, 101; siehe auch Jahresber. f. 1850, 64. — (2) Jahresber. f. 1864, 20.

Emission und  
Absorption  
der Wärme.

klären, doch bedarf dieß noch weiterer Untersuchung; 9) wenn es möglich wäre von der bei  $150^{\circ}$  ausgestrahlten Wärme ein Spectrum zu entwerfen, so würde, wenn Steinsalz der ausstrahlende Körper wäre, dieß Spectrum nur ein Band enthalten; wäre Sylvin zur Ausstrahlung benutzt, so würde das Spectrum ausgedehnter sein, aber doch nur einen kleinen Theil von dem Spectrum einnehmen, das durch die von Kienrufs ausgestrahlte Wärme entstehen würde.

Reflexion der  
Wärme.

G. Magnus (1) hat die Reflexion der Wärme an der Oberfläche von Flußspath und anderen Körpern untersucht, um zu sehen, inwieweit ähnliche Verschiedenheiten, wie sie in Bezug auf die Absorption und den Durchgang der Wärme bei Körpern beobachtet sind, die sich gegen das Licht ganz gleich verhalten, auch in Bezug auf die Reflexion der Wärme vorkommen. Schon La Provostaye und Desains (2) haben gezeigt, daß die Wärme aus den verschiedenen Theilen des Spectrums durch metallische Oberflächen verschieden reflectirt wird. Jetzt wo man in dem Steinsalz eine Substanz hat, die nur eine oder einige wenige Wellenlängen aussendet, und auch andere Körper kennt, die bei der Temperatur von  $150^{\circ}$  eine beschränkte Zahl von Wellenlängen ausstrahlen (3), war es möglich Versuche über die Reflexion von nicht metallischen Oberflächen anzustellen. Es hat sich dabei ergeben, daß von diesen die verschiedenen Arten der Wärme oder Wellenlängen in sehr verschiedenem Maße reflectirt werden. Als eines der auffallendsten Beispiele führt Magnus das Reflexionsvermögen des Flußpaths an. Von der Wärme, welche sehr verschiedene Substanzen ausstrahlen, werden

(1) Berl. Acad. Ber. 1869, 675; Pogg. Ann. CXXXVIII, 174; Phil. Mag. [4] XXXVIII, 405; im Ausz. N. Arch. ph. nat. XXXVI, 169; Ann. chim. phys. [4] XVIII, 435. — (2) Jahresber. f. 1849, 44; f. 1850, 70. — (3) Vgl. den vorhergehenden Artikel.

unter einem Winkel von  $45^\circ$  zwar nicht gleiche, aber nur <sup>Reflexion der Wärme.</sup> wenig verschiedene Mengen reflectirt, und zwar von Silber 83 bis 90 pC.; Glas 6 bis 14; Steinsalz 5 bis 12; Flusspath 6 bis 10 pC. Von der Wärme des Steinsalzes aber reflectirt der Flusspath 28 bis 30 pC., während Silber, Glas und Steinsalz von dieser Wärme nicht grössere Antheile als von den übrigen Wärmearten zurückwerfen. Von der Wärme des Sylvins reflectirt der Flusspath 15 bis 17 pC. Während man früher die Wärmequellen nur nach ihrem Wärmegrad unterschied und wußte, daß mit zunehmender Temperatur die Mannigfaltigkeit der ausgestrahlten Wärmelängen zunimmt, hat sich jetzt herausgestellt, daß auch bei einer und derselben Temperatur, und zwar bei einer, die sehr weit von der Glühhitze entfernt ist, bei  $150^\circ$  die verschiedenen Substanzen sehr verschiedene Wärmearten aussenden. Daher würde ein Auge, das die verschiedenen Wellenlängen der Wärme wie die Farben des Lichts zu unterscheiden vermöchte, alle Gegenstände, ohne daß sie besonders erwärmt wären, in den allerverschiedensten Farben erblicken.

G. Magnus (1) hat einige Versuche angestellt über die Veränderung der Wärmestrahlung durch Rauheit der Oberfläche zur Prüfung der von Leslie, nicht ohne eigene <sup>Veränderung der Wärmestrahlung durch Rauheit der Oberfläche.</sup> Bedenken, ausgesprochenen, von Melloni erneuten und später von Knoblauch bestätigten Behauptung, daß die veränderte Ausstrahlung nur auf einer Aenderung der Dichtigkeit der Oberflächenschicht beruhe. Derselbe ist der Ansicht, daß die Vermehrung der Ausstrahlung bei rauher Oberfläche wesentlich von der Brechung abhängt, welche die Wärme bei ihrem Austritt aus der Oberfläche des strahlenden Körpers erleidet. Er erläutert diesen Ein-

(1) Berl. Acad. Ber. 1869, 713; Phil. Mag. [4] XXXIX, 445; im Ann. N. Arch. ph. nat. XXXVIII, 64; Ann. chim. phys. [4] XIX, 474.

Veränderung  
der Wärme-  
strahlung  
durch Rau-  
heit der Ober-  
fläche.

fluß für die verschiedenen Gestalten der Oberfläche und kommt dabei zu folgendem Schluss. Je größer der Brechungsexponent der Wärme zwischen der ausstrahlenden Substanz und der Luft ist, um so geringer ist die Ausstrahlung aus der ebenen Oberfläche, und dann nimmt die Menge der nach Innen reflectirten Wärme zu. Ohne Zweifel haben die Metalle einen sehr großen Brechungsexponenten. Deshalb reflectiren sie die von Außen kommenden Strahlen und lassen nur wenig davon eindringen, und deshalb reflectiren sie auch die aus dem Inneren kommenden nach Innen und lassen nur wenig davon austreten. Größere Unebenheiten der ausstrahlenden Fläche haben nur unbedeutende Aenderungen der Ausstrahlung zur Folge. Eine solche tritt nur ein, wenn die Krümmungsradien sehr klein sind und sich sehr stark ändern, und wenn die ausstrahlende Substanz wenig diatherman ist. Im Allgemeinen kann zwar die Rauigkeit der Oberfläche sowohl eine Steigerung als eine Verminderung der Ausstrahlung bewirken, aber wenn die Unebenheiten sehr fein und sehr tief sind, so tritt bei wenig diathermanen Substanzen, wie die Metalle, fast stets eine Steigerung ein. Ist ein sehr feines Pulver derselben Substanz auf der ausstrahlenden Fläche befindlich, so steigert dies die Ausstrahlung bedeutend, nicht nur bei wenig diathermanen Körpern wie die Metalle, sondern auch bei stark diathermanen, z. B. beim Steinsalz.

Widerstand  
von Flüssig-  
keiten gegen  
Wärmelei-  
tung.

F. Guthrie (1) hat mittels eines besonderen, Diathermometer genannten, Apparats den Widerstand verschiedener Flüssigkeiten gegen den Durchgang der Wärme durch Leitung verglichen :

(1) N. Arch. ph. nat. XXXV, 201 aus Lond. R. Soc. Proc. XVII, 234; Phil. Mag. [4] XXXVII, 468; Instät. 1869, 310.

Specifischer Widerstand		Specifischer Widerstand		Widerstand von Flüssigkeiten gegen Wärmeleitung.
Wasser . . . .	1	Butylalkohol . . .	10,00	
Glycerin . . . .	8,84	Amylacetat . . .	10,00	
Essigsäure . . . .	8,38	Amylamin . . . .	10,14	
Aceton . . . . .	8,51	Amylalkohol . . .	10,23	
Aethyloxalat . . .	8,85	Terpentinöl . . .	11,75	
Fischthran . . . .	8,85	Butylnitrat . . .	11,87	
Alkohol . . . . .	9,08	Chloroform . . . .	12,10	
Aethylacetat . . .	9,08	Kohlenstoffbichlorid .	12,92	
Nitrobenzol . . . .	9,86	Aethylbromid . . .	13,16	
Amyloxalat . . . .	10,06	Amyljodid . . . .	13,27.	

Die Wärmeleitungsfähigkeit des Wassers nehme mit der Temperatur zu. Jedes in Wasser gelöste Salz vermehre die Leitungsfähigkeit des ersteren. Eine nach Tyndall (1) sehr diathermane Substanz biete durchgehend einen großen Wärmeleitungswiderstand dar.

F. Kiechl (2) hat unter Pfaundler's Leitung neue Bestimmungen des Wärmeäquivalents der Electricität ausgeführt. Bezeichnet man als Electricitätseinheit oder Electrie jene Menge von Electricität, welche im Stande ist 1<sup>er</sup> Wasserstoff von 0° und 760<sup>mm</sup> Druck aus Wasser von 0° zu entbinden, so ist die Anzahl von Wärmeeinheiten, die durch den Aufwand einer solchen Electrie erzeugt werden kann, die gesuchte Zahl. Sie ist identisch mit der Verbrennungswärme von 1<sup>er</sup> Wasserstoff, von 0° und 760<sup>mm</sup>, mit Sauerstoff unter der Bedingung, daß man sich den resultirenden Wasserdampf in Wasser von 0° verwandelt denkt. Beide Definitionen deuten die Wege an, welche man zur Ermittlung der Größe des besprochenen Aequivalents einzuschlagen hat. Der letztere Weg wurde von Andrews,

Wärmeäquivalent der Electricität.

(1) Jahresber. f. 1864, 25 u. 30. — (2) Wien. Acad. Ber. LX (zweite Abth.), 121.

Wärmeäqui-  
valent der  
Electricität.

Favre und Silbermann, der erstere von Joule zuerst betreten. Kiechl hat die Bestimmungen des Letzteren wiederholt wegen der Wichtigkeit des Gegenstandes und der in neuerer Zeit gewonnenen Fortschritte in der Genauigkeit calorischer Messungen. Das Princip der ausgeführten Versuche ist also folgendes: Ein Calorimeter umschließt zu gleicher Zeit ein Voltameter und einen Rheostaten, deren Wasserwerth genau bestimmt wird und fortwährend derselbe bleibt. Ein electrischer Strom von constanter Stärke durchfließt nach einander gleich lange Zeit hindurch zuerst das Voltameter dann den Rheostaten. Die Wirkung bei Einschaltung des Voltameters ist: Entwicklung von  $N^{\text{er}}$  Knallgas und einer gewissen Menge von Wärme  $Q$ . Die Wirkung bei Einschaltung des Rheostaten ist allein Erzeugung einer anderen Wärmemenge  $Q'$ . Die Differenz  $Q' - Q$  ist daher äquivalent der Zersetzung von  $N^{\text{er}}$  Wasser oder dem Freimachen von  $\frac{1}{9} N^{\text{er}}$  Wasserstoff. Die Einfachheit des Principis wird dadurch gestört, daß neben der Zersetzung und Erwärmung auch eine Polarisation der Electroden auftritt und daß das entwickelte Knallgas das Calorimeter im günstigsten Falle mit der von  $0^{\circ}$  jedenfalls abweichenden Temperatur des letzteren und unter einem von  $760^{\text{mm}}$  abweichenden Drucke verläßt. Beide Fehlerquellen wurden zu eliminiren gesucht, wie die Beschreibung der mit dem im Original abgebildeten Apparate ausgeführten Versuche und der Berechnungsmethode ersehen läßt. Als Mittel aller neun Resultate aus zwei Versuchsreihen ergiebt sich 33591 Wärmeeinheiten; bei Ausschluss zweier verhältnißmäßig sehr abweichender Werthe 33653 Wärmeeinheiten. Joule erhielt die Zahl 33557. Die von Andrews gefundene Verbrennungswärme für  $1^{\text{er}}$  Wasserstoff in Sauerstoff beträgt 33808; die von Favre und Silbermann gefundene 34462 Wärmeeinheiten.

Nach E. Edlund (1) zeigte 1834 Peltier, daß die Löthungsstellen zwischen zwei verschiedenen Metallen entweder kälter oder wärmer als die übrigen Theile des Leiters werden, je nachdem ein galvanischer Strom die Löthungsstellen in der einen oder anderen Richtung durchfließt. Die Nothwendigkeit dieser, seitdem noch von verschiedenen anderen Forschern näher untersuchten galvanischen Abkühlungs- und Erwärmungserscheinungen leitet nun Edlund auf apriorischem Wege aus den allgemeinen Principien der mechanischen Wärmetheorie ab.

Galvanische  
Abkühlungs-  
und Erwärmungs-  
erscheinungen.

P. A. Favre (2) hat Seine (3) Untersuchungen über die galvanische Säule weiter fortgesetzt und behandelt den Ursprung der in der electrischen Kette ins Spiel kommenden Wärme, welche in den Schließungsbogen nicht überführbar ist. Bei dieser Gelegenheit hat Favre festgestellt, daß der Quecksilberdampf bei der Siedetemperatur des Quecksilbers die Electricität ebenso gut isolirt wie ein nicht-metallischer Dampf, und ferner eine Kette entdeckt, die sich abkühlt, anstatt sich zu erwärmen. Diese sich abkühlende Kette ist aus Cadmium und Platin zusammengesetzt, für welche Fluorwasserstoffsäure die active Flüssigkeit abgiebt. Die wichtigste Schlußfolgerung aus den angestellten Versuchen scheint Favre die zu sein, daß die bei der Verbrennung des durch die Electrolyse reducirten Wasserstoffs erzeugte Wärme in den Schließungsbogen überführbar oder nicht überführbar sei, je nach der Natur der Verbindung, welche den zu dieser Verbrennung nöthigen Sauerstoff liefert.

Wärmever-  
hältnisse der  
electrischen  
Kette.

L. Bleekrode (4) hat eine Experimentaluntersuchung über den Einfluß der Wärme auf die electromotorische

Einfluß der  
Wärme auf  
die electro-  
motorische  
Kraft.

(1) Pogg. Ann. CXXXVII, 474; Phil. Mag. [4] XXXVIII, 263; N. Arch. ph. nat. XXXVI, 214. — (2) Compt. rend. LXVIII, 1300, 1306, 1520; LXIX, 84; in kurz. Ausz. Instit. 1869, 177, 210. — (3) Jahresber. f. 1866, 88; f. 1868, 91. — (4) Pogg. Ann. CXXXVIII, 571; im Ausz. Ann. chim. phys. [4] XIX, 505; Phil. Mag. [4] XL, 310.

Einfluß der  
Wärme auf die  
electromoto-  
rische Kraft.

Kraft veröffentlicht. Die, mitunter amalgamirten, Electroden waren von dem Metall, dessen Salz untersucht wurde. Aus den zahlreichen Beobachtungen, deren Zahlenwerthe in vielen Tabellen mitgetheilt werden, ergibt sich, daß bei den einfachen Verbindungen die Stromstärke im Allgemeinen mit der Temperatur zunimmt. Es weichen jedoch die Bleisalze von dieser Regel ab; bei ihnen erreicht der Strom ein gewisses Maximum, nimmt dann ab bis Null, um in umgekehrter Richtung wieder zu erscheinen; ebenso verhalten sich die Cyankaliumdoppelsalze, jedoch mit Ausnahme derjenigen des Quecksilbers. Das Wachsen der Intensität findet bei etlichen Salzen sehr regelmäfsig statt, so z. B. beim schwefels. Kupfer, Chlorzink, essigs. Silber. Die Zunahme der Intensität scheint dabei der Temperaturdifferenz der beiden Flüssigkeiten proportional zu sein; meistens aber wächst die Intensität schneller als die Temperatur. Was die Stromesrichtung in der Lösung anlangt, so geht bei gewissen Reihen von Salzen der Strom immer von der kälteren zur wärmeren Flüssigkeit, bei anderen ist es umgekehrt, und bei noch anderen ändert sich seine Richtung abwechselnd. Bleekrode geht auf den Zusammenhang dieses Verhaltens mit der Ursache des galvanischen Stroms näher ein.

Einfluß der  
Wärme auf  
die electro-  
motorische  
Kraft der  
Säulen.

A. Crova (1) hat bei Untersuchung des Einflusses der Wärme auf die electromotorische Kraft der Säulen gefunden, daß die electromotorische Kraft der Elemente nach dem Typus Daniell mit steigender Temperatur abnimmt, daß diejenige der Elemente nach dem Typus Grove mit der Temperatur zunimmt, und daß diejenige der Elemente mit *einer* Flüssigkeit, nach dem Typus Smée, von Temperaturänderungen unabhängig ist. Zur einfachen Nachweisung dieser Resultate genügt es, zwei übereinstimmende Elemente mit ihren Polen entgegensetzen und in den Schließungsbogen ein Galvanometer mit der Nadel

(1) Compt. rend. LXVIII, 440.



auf Null einzuschalten. Beim Erwärmen eines der Elemente unter den nöthigen Vorsichtsmafsregeln zeigt die Nadel eine andauernde Abweichung, deren Sinn sich mit der Natur des Elements ändert.

E. Gerland (1) hat eine vor Kurzem von Ihm (2) Electromotorische Kräfte zwischen Wasser und einigen Metallen. unter Anwendung eines Metall-Glas-Wasser-Condensators ausgeführte Bestimmung der electromotorischen Kräfte zwischen Wasser und einigen Metallen mit Hülfe der galvanischen Compensation geprüft und die früher gefundenen Werthe bestätigt gefunden.

J. M. Gaugain (3) hat Untersuchungen ausgeführt Electromotorische Kräfte des Platins in Berührung mit verschiedenen Flüssigkeiten. über die electromotorischen Kräfte, welche das Platin bei der Berührung mit verschiedenen Flüssigkeiten erlangt. Wenn zwei Electroden von nicht platinirtem Platin eine gewisse Zeit in einer sauren Flüssigkeit, z. B. in verdünnter Schwefelsäure, verweilt haben, geben dieselben im Allgemeinen keinen merklichen Strom. Wenn man aber die eine der Electroden mit destillirtem Wasser wascht und mit Fließspapier abwischt, so findet man dieselbe nach dem Wiedereinsenken in die angesäuerte Flüssigkeit deutlich negativ in Beziehung zu der in der Flüssigkeit gebliebenen Electrode. Die electromotorische Kraft der Kette nimmt schnell ab, aber es dauert gewöhnlich länger als eine Stunde, bis sie Null wird. Ersetzt man bei dem vorgeschriebenen Versuch das angesäuerte Wasser durch eine Kalilösung, so wird die mit Wasser gewaschene und mit Fließspapier abgetrocknete Electrode deutlich positiv in Bezug zu der in der alkalischen Flüssigkeit gebliebenen. Bei alkalischer Lösung kann man nicht platinirte oder platinirte Electroden anwenden, und in letzterem Falle wird die electromotorische Kraft sogar bedeutend gröfser. Wenn

(1) Pogg. Ann. CXXXVII, 552; im Ausz. Ann. chim. phys. [4] XVIII, 461. — (2) Pogg. Ann. CXXXIII, 513. — (3) Compt. rend. LXIX, 1300; Instit. 1869, 401.

Electromoto-  
rische Kräfte  
des Platins in  
Berührung  
mit verschie-  
denen Flüssig-  
keiten.

man in dieselbe Flüssigkeit eine platinirte und eine nicht platinirte Platin-Electrode einsenkt, so ist die erstere stets das positive Element. Gaugain nimmt an, daß sich an der Oberfläche des Platins Verbindungen mit den sauren oder alkalischen Substanzen bilden, deren Entstehen wie Zerstörung eine beträchtliche Zeit erfordere. Dafür spreche der Umstand, daß von zwei gleichen Platindrähten, welche in destillirtem Wasser keinen Strom geben, der eine nach längerem Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure, raschem Waschen in destillirtem Wasser und Abtrocknen zwischen Fließpapier beim Zurückbringen in das destillirte Wasser deutlich negativ sei. Da alle untersuchten Säuren dasselbe Resultat gaben, wie die Schwefelsäure, die alkalischen Lösungen sich aber umgekehrt verhielten, so wandte Gaugain den beschriebenen Versuch an zur Erkennung, ob eine Flüssigkeit sauer oder alkalisch sei, selbst wenn bei großer Verdünnung sich keine Wirkung mehr auf Reagenzpapier zeigte. Auf diese Weise fand sich keine Salzlösung, welche streng neutral war: die Salze der Oxyde der Schwermetalle reagirten ausgesprochen sauer, diejenigen der Alkalien mehr oder weniger hervortretend alkalisch.

Einfluß des  
Aggregations-  
zustandes der  
Metalle auf  
ihre electro-  
motorische  
Kraft.

F. M. Raoult (1) ist durch Versuche mit Wismuth und ferner auch mit Zinn und Blei zu dem Ergebniss gekommen, daß die Metalle in den Säulen die gleichen electromotorischen Kräfte ausüben, seien sie dicht oder pulverförmig, fest oder flüssig; daß also ihre electromotorische Kraft keineswegs von ihrem Aggregationszustand abhängt. Diese Thatsache erkläre theilweise den von Ihm nachgewiesenen Unterschied zwischen der Volta'schen Wärme und der Gesamtwärme der Säulen.

Electrische  
Wirkungen  
bei der Lö-  
sung von Sal-  
zen in Wasser.

Indem F. M. Raoult (2) der Meinung ist, die Lösung eines Salzes in Wasser sei eine complexe Erscheinung, bei

(1) Compt. rend. LXVIII, 643; kurz. Anzeige Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 124. — (2) Compt. rend. LXIX, 823.

der man unterscheiden könne : 1) die Schmelzung oder Desaggregation des Salzes, welche Wärme absorbire; 2) die Diffusion der Salzmoecüle in Wasser, welche ebenfalls Wärme absorbire; 3) die Verbindung des Salzes mit Wasser, welche Wärme entwickele; bringt Derselbe Gründe bei für folgende Sätze : Die Zustandsänderung eines Salzes erzeugt keine Electricität; die Diffusion erzeugt keine electrische Wirkung; die Verbindung eines Salzes mit Wasser kann einen electrischen Strom erzeugen.

Electrische  
Wirkungen  
bei der Lö-  
sung von Sal-  
zen in Wasser.

Demnach folge, daß die Einwirkung einer Salzlösung auf eine Platte des Metalls der Base eine um so stärkere electromotorische Kraft hervorbringe, je verdünnter die Lösung sei, für welchen Satz Raoult außerdem experimentelle Belege anführt. Nachdem Derselbe hieran eine Betrachtung des Verhältnisses der voltaischen (durch den Strom erzeugten) Wärme zu der ganzen (durch den chemischen Vorgang entwickelten) Wärme geknüpft hat, kommt Er zu folgendem Schluß : Hinsichtlich der Fähigkeit Electricität zu erzeugen, hat man die in den Säulen sich vollziehenden chemischen Vorgänge in zwei Theile zu theilen, einerseits hat man Einwirkungen ungleichartiger Moecüle, Verbindungen und Zersetzungen, welche Electricität erzeugen können, andererseits Wirkungen zwischen gleichartigen Moecülen, Desaggregation, Diffusion und die entgegengesetzten Vorgänge, welche hierzu unfähig sind.

W. Weber (1) hat den in einer früheren (2) Abhandlung entwickelten mathematischen Ausdruck des allgemeinen Grundgesetzes der electrischen Wirkung auf folgende Weise in Worte gefaßt, wodurch die physische Bedeutung des Gesetzes und die darin ausgesprochene Abhängigkeit der Bewegungsanregung von der vorhandenen Bewegung deutlicher hervortrete, nämlich : Zwischen je zwei electri-

Einfacher  
Ausdruck  
des allgemei-  
nen Grundge-  
setzes der  
electrischen  
Wirkung.

(1) Pogg. Ann. CXXXVI, 485. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848,

schen Theilchen findet theils gegenseitige Bewegung, theils Anregung zu gegenseitiger Bewegung statt. Nennt man folgende Gröfsenwerthe, nämlich den der gegenseitigen Bewegung wenn keine Anregung stattfindet, und den der gegenseitigen Anregung wenn keine Bewegung stattfindet, Grenzwerte, so wird immer der an einem Grenzwerte fehlende Bruchtheil durch einen gleichen Bruchtheil des andern Grenzwerts vertreten.

Electrolyse  
des Wassers.

A. Rundspaden (1) gelangte durch umfassende Versuche über die Electrolyse des Wassers in Berührung mit Silber zu folgenden Ergebnissen: Die Bildung des Silbersuperoxyds bei der Electrolyse des Wassers unter Anwendung einer Silberanode neben einer Platinkathode ist eine Folge der Einwirkung des Ozons auf die Electrode. Da nur das Ozon die Bildung von Silbersuperoxyd veranlasst, so giebt uns die Menge des letzteren zugleich ein indirectes Maass für die bei der Electrolyse des Wassers gebildete Ozonmenge, welche bedeutend grösser ist als die bei der Anwendung von Platinelectroden in freiem Zustand auftretende. Bei den von  $10^0$  abwärts ausgeführten Zersetzungen stammt das an den — Pol geführte sowie das in der Flüssigkeit vorhandene Silber von dem Silbersuperoxyd des + Pols; es ist dieses also auch dem Silbersuperoxyd des + Pols hinzuzufügen und bei der davon abgeleiteten Ozonmenge in Rechnung zu bringen. Bei den Zersetzungen oberhalb  $10^0$  lässt sich die in Wirklichkeit gebildete Silbersuperoxydmenge nicht mehr bestimmen, da zugleich der an der Anode auftretende inactive Sauerstoff eine Oxydation des Silbers bewirkt und bei höheren Temperaturen nur dieser fast ausschliesslich zur Wirkung gelangt und fast vollständig zur Oxydation des Silbers verwandt wird. Die Ueberführung des Silbers von dem an der Anode gebildeten Silbersuperoxyd in die Flüs-

(1) Ann. Chem. Pharm. CLI, 306.

sigkeit und von da an den — Pol ist bedingt durch eine <sup>Electrolyse des Wassers.</sup> zersetzende Wirkung der verdünnten Schwefelsäure. Eine zersetzende Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds kann bei Anwendung einer Schwefelsäure von 1,1 spec. Gew. nicht angenommen werden, da jener Körper hierbei nur in einer verschwindend kleinen Menge auftritt. Rundspaden schließt weiterhin aus Versuchen mit zwei Platinelectroden unter Anwendung einer Schwefelsäure von 1,3 spec. Gew., daß die Annahme Meidinger's nicht zutreffend sei, wonach der Verlust im Sauerstoffvolum durch eine Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bedingt sei. Wenn auch die vorhandene Menge Wasserstoffsuperoxyd bedeutend größer sei als bei Anwendung einer Säure von 1,1 spec. Gew., so reiche sie doch nicht aus zur Deckung des Deficits im Sauerstoffvolum, und es bleibe nur der einzige Ausweg, die Entstehung einer noch unbekannten Verbindung als Ursache des Sauerstoffverlusts anzunehmen. Nachträglich spricht Rundspaden dem Gold die Eigenschaft ab, am positiven Pole nicht oxydirt zu werden, und beläßt dem Platin allein von allen Metallen diese Passivität gegen Sauerstoff resp. Ozon. Gold wurde als Anode bei der Electrolyse des Wassers fast eben so rasch oxydirt wie das Silber, indem sich eine dichte Kruste von gelbrothem Goldhydroxyd bildete, welches nach einiger Zeit sich von der Anode ablöste und in der Flüssigkeit in Form von atlasglänzenden Schuppen herumschwamm.

Th. Bloxam (1) hat durch den bei der Electro- <sup>Electrolyse der Nitrate.</sup> lyse erzeugten Wasserstoff eine, wenn auch nur theilweise Umwandlung von Salpetersäure und von Kaliumnitrat in Ammoniak bewerkstelligt.

E. Bourgoin (2) geht von dem Satze aus, daß das

Durch den electrischen Strom zersetzte Molekülgruppen.

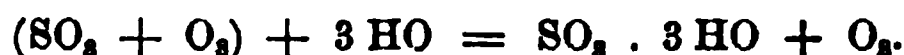
(1) Chem. News XIX, 289. — (2) Compt. rend. LXIX, 890; Bull. soc. chim. [2] XII, 433; J. pharm. [4] XI, 369; kurz. Anzeige Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 563 und 658, auch 15.

Durch den  
electrischen  
Strom zer-  
setzte Mole-  
cülgruppen.

Wasser nicht durch den electrischen Strom zersetzt werde (1), und zieht aus der Electrolyse einiger Lösungen Schlüsse auf die darin bestehenden Molecülgruppen, welche von der Zersetzung betroffen werden. Bei *Schwefelsäure*, für welche die Versuche sich erstreckten auf Lösungen zwischen der Zusammensetzung  $\text{SHO}_4 + 4 \text{ aq}$  und  $\text{SHO}_4 + 250 \text{ aq}$ , erstreckte sich die Zersetzung ausschließlich auf die Gruppe  $\text{SO}_3 \cdot 3 \text{ HO}$  :



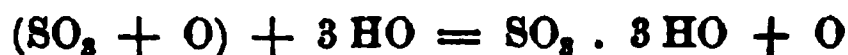
ferner am positiven Pol :



Für *Salpetersäure* sei die der Einwirkung des Stroms unterliegende Molecülgruppe  $\text{NO}_5 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}_2$ ; für eine Lösung von *Kaliumsulfat* :  $\text{SO}_3 \cdot \text{KO}$ ; desgleichen für eine verdünnte, concentrirte oder übersättigte Lösung von *Natriumsulfat* :  $\text{SO}_3 \cdot \text{NaO}$  und schienen demnach die Hydrate des letzteren erst im Augenblicke der Krystallisation zu entstehen. Nach Bourgoïn (2) zersetzt ferner der electrische Strom das *Ammoniumsulfat* nach einer der folgenden analogen Gleichung :



ferner am positiven Pol :



und am negativen Pol :



Electrolyse  
der organi-  
schen Alka-  
loïde.

Aus Versuchen über Electrolyse der *Sulfate der Alkaloid*e Atropin, Brucin, Strychnin, Codein, Chinin zieht Bourgoïn (3) die Schlüsse: 1) daß dieselben wie die Am-

(1) Vgl. Bourgoïn, Jahresber. f. 1867, 381. — (2) Bull. soc. chim. [2] XI, 39. — (3) Bull. soc. chim. [2] XII, 438; J. pharm. [4] XI, 10; kurz. Anzeige Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 659.

moniaksalze zersetzt werden; 2) daß in saurer, schwieriger in neutraler Lösung am positiven Pole Färbungen entstehen, wie man sie direct durch Salpetersäure erhält, woraus die Unabhängigkeit der letzteren von irgend welcher nitrirten Verbindung folge; 3) daß das am positiven Pole sich entwickelnde Gas nicht allein Sauerstoff einschliesse, sondern auch Kohlensäure und Kohlenoxyd, manchmal zu gleichen Volumen; 4) daß unabhängig von diesen Gasen sich verschiedene Producte bilden, namentlich zusammengesetzte Ammoniake, welche aus der Spaltung der Alkaloide unter dem Einfluß des Sauerstoffs sich bilden, welch' letzterer eine allmälige Verbrennung bewirke, die um so energischer auftrete, je mehr die Lösung sauer sei.

Electrolyse  
der organi-  
schen Alka-  
loide.

Bertin (1) hat die Abbildung und Beschreibung eines abgeänderten Voltameters gegeben, dessen Wasserstoffröhre sich nach jedem Gebrauche durch Saugen mit angesäuertem Wasser wieder füllen läßt.

Abgeändertes  
Voltameter.

J. M. Gaugain (2) bespricht die Polarisation von electrischen Säulen und stellt den Satz auf: Die Polarisation behält bei Aenderung der Gröfse der electrischen Säule denselben Werth, so lange diese Gröfse und die Stärke des Stroms in demselben Verhältniß stehen.

Polarisation  
electrischer  
Säulen.

Tait (3) beschreibt einen Apparat und dessen Anwendung zur Bestimmung der electrolytischen Polarisation. Die Mittheilung von Versuchswerthen verschieben wir bis zu der von Tait in Aussicht gestellten Wiederholung der Versuche mit chemisch-reinen Electrolyten.

Bestimmung  
der electroly-  
tischen Pola-  
risation.

E. Patry (4) fand, daß bei Anwendung von amalgamirten Zinkelectroden das schwefelsaure Zinkoxyd eine bedeutende (galvanische) Ungleichheit und bedeutende Polarisation giebt, sobald es freie Schwefelsäure enthält und man

Electrische  
Polarität und  
Ungleichheit  
der amalga-  
mirten Zink-  
electroden in  
schwefels.  
Zinkoxyd.

(1) Ann. chim. phys. [4] XVI, 59. — (2) Compt. rend. LXVIII, 806; Instit. 1869, 106. — (3) Phil. Mag. [4] XXXVIII, 243. — (4) Pogg. Ann. CXXXVI, 495.

mit kleinen Widerständen arbeitet; daß aber die erstere auf ein Viertel und die letztere auf Null reducirt werden kann, wenn man die freie Säure durch kohlensaures Zinkoxyd sättigt.

Galvanische  
Batterie.

G. W. Hough (1) macht Mittheilungen über Versuche mit galvanischen Batterien von verschiedener Form, welche unternommen wurden, um für den jeweiligen Gebrauch die beste Anordnung herauszufinden.

Quecksilber-  
chloridkette.

W. Schmid (2) hat in der Kette von Pincus (3) das Silber durch Quecksilber ersetzt. Er übergießt Quecksilber mit Chloridlösung, bringt in diese überschüssiges Chlorid, fügt etwas Salzsäure zu, taucht in das Quecksilber einen in eine Glasröhre eingeschlossenen Kupferdraht, in die Chloridlösung amalgamirtes Zink.

Leclanché's-  
ches Element  
und Selbst-  
unterbrecher.

W. Sinsteden (4) beschreibt eine verbesserte Einrichtung des Leclanché'schen Elements und einen neuen Selbstunterbrecher.

Constanten  
eines galvan-  
ischen Ele-  
ments.

H. Militzer (5) hat eine mathematische Entwicklung gegeben über die Bestimmung der Constanten eines galvanischen Elements.

Anordnung  
electrischer  
Säulen.

Th. du Moncel (6) stellt mathematische Betrachtungen an über die Anordnung der electrischen Säulen und kommt zu dem Schluß, daß die Widerstände der äußeren Leitung, welche einer Gruppierung der Säule zu je 2, 3, 4 u. s. w. Elementen am günstigsten sind, entsprechen der Ziffer des Gesamtwiderstands aller in die Säule eingehenden Elemente getheilt durch das Quadrat der Zahl der Elemente, welche jede Gruppe zusammensetzen.

(1) Sill. Am. J. [2] XLVIII, 182. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 81. — (3) Jahresber. f. 1868, 95. — (4) Pogg. Ann. CXXXVII, 296; im Ausz. N. Arch. ph. nat. XXXIX, 371. — (5) Wien. Acad. Ber. LIX (zweite Abth.), 472. — (6) Compt. rend. LXIX, 665.



E. Becquerel (1) hat, unter Hinweisung auf Thermoelectrische Schwefelbleikette. Seine (2) frühere Bestimmung der electromotorischen Kraft des Schwefelkupfers in thermoelectrischen Ketten, die thermoelectrische Schwefelbleikette von Mure und Clamond auf ihre mit dem Verbrauch an Gas im Brenner sich ändernde electromotorische Kraft und auf die gelieferte Electricitätsmenge geprüft. Im Allgemeinen ändern sich die thermoelectrischen Ketten mit Schwefelverbindungen bei zu starker Temperaturerhöhung der Verbindungsstellen. Auch sind die thermoelectrischen Ketten noch wenig ökonomisch, indem nur ein kleiner Bruchtheil der erzeugten Wärme für den thermoelectrischen Strom verwerthet wird und der grössere Theil durch Strahlung an die Umgebung verloren geht.

Jamin et Roger (3) haben Untersuchungen veröffentlicht über die Wärmeentwicklung bei unterbrochenen Wärmeentwicklung bei unterbrochenen Strömen. Strömen.

Becquerel (père) (4) hat Seine (5) Untersuchungen über die von Ihm als Electrocapillarwirkungen bezeichneten Erscheinungen fortgesetzt. Unter Anderem haben Derselben mehrere Versuche gezeigt, daß die Electrocapillarwirkungen keine, durch electrische Temperaturänderungen von  $\frac{1}{20}^{\circ}$  anzeigende Thermometer, nachweisbare Wärmeerzeugung verursachen und eben so wenig Nebenströme veranlassen, welche die Intensität des Hauptstroms mindern. Ferner versucht Becquerel zu zeigen, wie die Electrocapillarströme in Mitwirkung kommen bei der Umwandlung des arteriellen Bluts in venöses und bei den begleitenden chemischen Erscheinungen. Für die Erklärung der Respiration und der Ernährung der Gewebe geht Derselbe davon aus, daß zwei verschieden zusammengesetzte, Electrocapillarwirkungen.

(1) Compt. rend. LXVIII, 1256. — (2) Jahresber. f. 1866, 92. — (3) Compt. rend. LXVIII, 682. — (4) Compt. rend. LXVIII, 1285; LXIX, 1037; im Auss. Instit. 1869, 212, 369. — (5) Jahresber. f. 1867, 111; f. 1868, 82.

Electrocapil-  
larwirkun-  
gen.

durch eine Gewebe mit capillaren Poren getrennte Flüssigkeiten, indem sie durch Vermittelung dieser Poren, deren Wände sich wie feste Leiter verhalten, aufeinander wirken, zu den als Electrocapillarströme bezeichneten electrischen Strömen Veranlassung geben, deren Richtung derart ist, daß die mit der als Säure wirkenden Flüssigkeit in Berührung befindliche Oberfläche den negativen Pol, die andere den positiven Pol abgiebt, und daß diese Ströme nicht allein als chemische Kräfte Zersetzungen und Verbindungen herbeiführen, sondern auch als mechanische Kräfte Transporte von einem Pol zum andern bewirken.

Galvanische  
Widerstands-  
bestimmung.

Nach J. Sirks (1) eignet sich zur Messung galvanischer Widerstände sowohl fester als flüssiger Körper, gleichgültig welchen Werth die zu bestimmende Gröfse habe, allgemein die Methode von Bosscha, welche sich auf die bei der Theilung eines electrischen Stromes zwischen dem Widerstand der Verzweigungen und der Intensität der abgeleiteten Ströme stattfindende Beziehung stützt.

Gültigkeit des  
Ohm'schen  
Gesetzes für  
Electrolyte.

F. Kohlrausch und W. A. Nippoldt (2) besprechen eine Methode, nach welcher sich durch Anwendung alternirender Ströme unter Verhältnissen, die den Einfluß der Polarisation ausschließen, der electrische Leitungswiderstand aller Flüssigkeiten mit derselben Leichtigkeit und in eben so directer Weise bestimmen läßt, wie derjenige der metallischen Leiter. Dieselben theilen sodann eine, theilweise mittels dieser Methode, theilweise durch die Anwendung von Thermoströmen angestellte Prüfung der Ohm'schen Gesetze für Electrolyte mit, aus welcher die Gültigkeit dieser Gesetze bis zu den schwächsten noch meßbaren electromotorischen Kräften zu folgen scheint.

(1) Pogg. Ann. CXXXVII, 156. — (2) Pogg. Ann. CXXXVIII, 280, 370; im Ausz. Ann. chim. phys. [4] XIX, 503; N. Arch. ph. nat. XXXVIII, 190; Phil. Mag. [4] XL, 227; theilweise Instit. 1869, 86.

Endlich führen Dieselben den Leistungswiderstand der verdünnten Schwefelsäure in zehn verschiedenen Concentrationsgraden auf denjenigen des Quecksilbers zurück und geben die erlangten Versuchswerthe in folgender Tabelle \*):

Leitungswi-  
derstand der  
verdünnten  
Schwefel-  
säure.

Spec. Gew. bei 18,5°	Gew.-Proc. an HSO <sub>4</sub>	Widerstand bei 22° Hg = 1	Leitungs- fähigkeit bei 22° Hg = 1	Zunahme des Lei- tungsvermögens für 1° in Proc. der Leitungs- fähigkeit bei 22°
1,0504	8,3	34530	0,000028960	0,653
1,0989	14,2	18946	52781	0,646
1,1431	20,2	14990	66710	0,799
1,2045	28,0	13133	76145	1,317
1,2631	35,2	13132	76148	1,259
1,3163	41,5	14286	69997	1,410
1,3597	46,0	15762	63444	1,674
1,3994	50,4	17726	56416	1,582
1,4482	55,2	20796	48091	1,417
1,5026	60,3	25574	39102	1,794

Der geringste electrische Leitungswiderstand ist 12900 und entspricht der Dichte 1,233 oder einer Lösung von 31 pC. Gehalt an Schwefelsäure; das Maximum der Leitungsfähigkeit ist dann 0,000077127 für diese Verdünnung, wenn man Quecksilber von 0° = 1 setzt.

\*) Kohlrausch und Nippoldt machen die nachträgliche Bemerkung, daß sämtliche Widerstandszahlen um 0,19 pC. zu verkleinern sind, die Leitungsfähigkeiten also um 0,19 pC. zu vergrößern.

Saïd-Effendi (1) hat unter der Leitung von Jamin Versuche ausgeführt über die electrische Leitfähigkeit der bislang als Isolatoren betrachteten Flüssigkeiten. Zur Vergrößerung des Querschnitts und Verringerung der Dicke der Flüssigkeitsschicht wurden zwei groſse Platinbleche durch Wolle, Seide oder Glas getrennt, aufeinandergelegt, um eine Röhre gerollt und in ein Voltameter gesenkt, nachdem man sie mit den Polen einer Säule in Verbindung

Electrische  
Leitfähigkeit  
der bisher als  
Isolatoren be-  
trachteten  
Flüssigkeiten.

(1) Compt. rend. LXVIII, 1665; Phil. Mag. [4] XXXVIII, 165.

Electrische  
Leitfähigkeit  
der bisher als  
Isolatoren be-  
trachteten  
Flüssigkeiten.

gesetzt hatte. Durch diesen Kunstgriff wurden die am meisten isolirenden Flüssigkeiten mit Leichtigkeit von dem Strom durchdrungen. Destillirtes *Wasser* entwickelte mit vier Bunsen'schen Elementen ebensoviel Gas als angesäuertes Wasser in einem gewöhnlichen Voltameter. Es ist daher ein Electrolyt. Aber es erwärmt sich beträchtlich, weil ein Theil des Gases sich an den Platinoberflächen wieder verbindet. Bei schwachem Strom war die Zersetzung nicht mehr sichtbar. *Alkohol* entwickelte mit vier Elementen beträchtliche Mengen Wasserstoff gemischt mit wenig Sauerstoff. *Terpentinöl* ist viel weniger leitend, man bedurfte acht Elemente um eine offenbare Zersetzung zu erzeugen. Rectificirtes *Petroleum* zersetzte sich mit großer Leichtigkeit. Das gesammelte Gas brannte mit Flamme unter Absetzung von Kohle an die Gefäßwände. Vergleichende Versuche gaben für die Leitfähigkeiten folgende Verhältniszahlen :

Wasser	Petroleum	Schwefel- kohlen- stoff	Alkohol	Aether	Terpen- tinöl	Benzin
1000	72	55	49	40	23	16

Thomas T. P. Bruce Warren (1) erinnert mit Bezugnahme auf vorbesprochene Arbeit an Seine (2) früheren Untersuchungen über den electrischen Leitungswiderstand von Oelen und bemerkt insbesondere, daß der Leitungswiderstand des Terpentinöls bei anhaltender Verbindung mit der Batterie in Folge der Electrolyse beträchtlich abnimmt.

Electricitäts-  
leitung der  
Gase.

W. Hittorf (3) hat in einer umfangreichen Abhandlung Versuche veröffentlicht über die Electricitätsleitung

(1) Phil. Mag. [4] XXXVIII, 470. — (2) Jahresber. f. 1867, 118. —

(3) Pogg. Ann. CXXXVI, 1, 197; im Ausz. Ann. chim. phys. [4] XVII, 487.

der Gase. Dieselben lehren u. A. wie sehr das Leitungsvermögen der Gase mit der Temperatur steigt und wie bedeutend das Leitungsvermögen der Alkalidämpfe dasjenige der übrigen Gase bei derselben Temperatur übertrifft.

Bertin (1) giebt die Abbildung und Beschreibung eines Apparats, um in Vorlesungen die Grunderscheinungen der electromagnetischen Rotation von Flüssigkeiten zu zeigen.

Electromagnetische Rotation von Flüssigkeiten.

A. von Waltenhofen (2) hat eine Abhandlung veröffentlicht über die Grenzen der Magnetisirbarkeit des Eisens und des Stahls.

Magnetisirbarkeit des Eisens und des Stahls.

E. Villari (3) hat Untersuchungen angestellt über den transversalen Magnetismus des Eisens und des Stahls und findet, daß die Erscheinungen des transversalen Magnetismus übereinstimmend sind mit denen des gewöhnlichen und von diesem nur abweichen in der Art, in der sich die magnetischen Theilchen in den beiden Magnetisirungsarten orientiren.

Transversaler Magnetismus des Eisens und Stahls.

R. Lüd t g e (4) hat Untersuchungen angestellt über den Einfluß mechanischer Veränderungen auf die magnetische Drehungsfähigkeit einiger Substanzen, wodurch Ihm bewiesen scheint: 1) daß die schnelle Kühlung oder seitliche Pressung der Gläser die magnetische Drehungsfähigkeit nicht aufhebt, sondern nur schwächt; 2) daß Quarzkry-  
stalle auch in Richtungen, die gegen die optische Axe geneigt sind, die magnetische Drehungsfähigkeit besitzen, und daß sich dieselbe mit größerer Neigung vermindert und bei

Einfluß mechanischer Veränderungen auf magnetische Drehungsfähigkeit.

(1) Ann. chim. phys. [4] XVI, 64. — (2) Pogg. Ann. CXXXVII, 518 bis 535. — (3) Pogg. Ann. CXXXVII, 569 bis 591; im Ausz. Ann. chim. phys. [4] XVIII, 467. — (4) Pogg. Ann. CXXXVII, 271 bis 288; im Ausz. Ann. chim. phys. [4] XVIII, 489.

Einfluss me-  
chanischer  
Veränderun-  
gen auf mag-  
netische Dre-  
hungsfähig-  
keit.

senkrechtem Gang der Lichtstrahlen gegen die optische Axe gleich Null wird; 3) daß überhaupt die Annahme, „doppelt brechende Körper zeigen die magnetische Drehung nur in der Richtung der optischen Axe“ in dieser Allgemeinheit nicht zulässig ist; 4) daß Temperaturerhöhung beim Faraday'schen, beim Flintglase und beim Kronglase keine Vermehrung der Drehungsfähigkeit zur Folge hat, wie Matteucci angiebt, sondern daß, wenn überhaupt eine Veränderung eintritt, dies nur eine Verminderung sein dürfte.

Einfluss tö-  
nender  
Schwingun-  
gen auf den  
Magnetismus  
des Eisens

E. Warburg (1) hat den Einfluss tönender Schwingungen auf den Magnetismus des Eisens untersucht. Matteucci (2) und später Villari (3) hatten die Veränderungen untersucht, welche das magnetische Moment eines Eisen- oder Stahlstabes erleidet, wenn derselbe durch eine Zugkraft verlängert wird. Die zahlreichen Versuche Villari's beweisen, daß der Magnetismus eines Eisendrahtes, der sich in einer Magnetisirungsspirale befindet, wenn ein stabiler, durch Erschütterungen nicht mehr veränderlicher magnetischer Zustand des Drahtes eingetreten ist, durch Ausdehnungen und Zusammenziehungen des Drahtes in entgegengesetztem Sinne verändert wird. Warburg hat nun gefunden, daß, wenn nur das Eisen hinreichend weich ist, bei tönenden Schwingungen eines Eisendrahts, trotz der Kleinheit der Elongationen und trotz der Schnelligkeit der Schwingungen, mit den periodischen Dichtigkeitswechseln sehr merkliche Oscillationen des magnetischen Moments verbunden sind.

---

(1) Berl. Acad. Ber. 1869, 857; im Ausz. N. Arch. ph. nat. XXXVII, 270; Phil. Mag. XXXIX, 398. — (2) Ann. chim. phys. 1858, LVIII, 416. — (3) Pogg. Ann. CXXVI; Berl. Acad. Ber. 1865, 380.

L. Dufour (1) beschreibt ein Verfahren, die Consti-<sup>Constitution der Flammen.</sup> tution der Flammen zu demonstrieren.

E. Frankland war durch Seine früheren (2) Unter-<sup>Leuchten der Flammen.</sup> suchungen über Verbrennungserscheinungen und Leuchten von Flammen zu der Ansicht gelangt, daß die Quelle des Gas- oder Kerzenlichts nicht in glühenden Kohlenstofftheilchen zu suchen sei, sondern daß der Glanz desselben der chemischen Umsetzung *dichter* aber durchsichtiger Kohlenwasserstoffe entspringe. Frankland (3) faßt jetzt die Ergebnisse Seiner unterdeß erweiterten Untersuchungen in dem allgemeineren Satz zusammen, daß dichtere Gase und Dämpfe bei einer bedeutend niedrigeren Temperatur leuchtend werden, als gasförmige Körper von einem verhältnißmäßig geringeren spec. Gew., fast ganz, wenn nicht ganz unabhängig von der Natur des Gases oder Dampfs. Derselbe ließ ausströmenden Wasserstoff oder Kohlenoxyd unter einem im Allgemeinen bis zu 20 Atmosphären wachsenden Druck brennen. Die Lichtentwicklung des im Sauerstoff brennenden Wasserstoffs hat bei einem Druck von 2 Atmosphären sehr merklich zugenommen, bei 10 Atmosphären kann man bei einem ungefähr 1 Zoll langen Licht ein Journal in einer Entfernung von 2 Fuß lesen, und das Spectrum dieser Flamme ist glänzend und vollständig continuirlich vom Roth bis zum Violet. Die von Anfang an schon stärker leuchtende Flamme des Kohlenoxyds in Sauerstoff ist auch bei einem Druck von 10 Atmosphären leuchtender als eine gleich große Wasserstofflamme unter demselben Druck, ihr Spectrum ist dabei sehr glänzend und vollständig continuirlich. — Wenn die Verbrennung bei dichteren Gasen eine glänzendere ist, so mußte auch der Durchgang des electrischen Funkens durch ver-

(1) N. Arch. ph. nat. XXXV, 149 aus Société vaudoise des Sciences naturelles, 7 avril 1869; im Ausz. Ann. chim. phys. [4] XVII, 481. —

(2) Vgl. Jahresber. f. 1861, 89; f. 1867, 126. — (3) Ann. chim. phys.

[4] XVI, 103.

Leuchten der  
Flammen.

schiedene Gase eine mit der Dichte wachsende Lichtmenge geben. Diese Schlussfolgerung fand Frankland bestätigt, indem Er unter möglichst gleichen Bedingungen electrische Funken durch Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor und schweflige Säure gehen liefs. Dabei war für jedes einzelne Gas die Lichtentwicklung bei stärkerem Druck eine gröfsere. Auch war der electrische Bogen einer Säule von 50 Grove'schen Elementen viel leuchtender bei Einbringung von Quecksilberdampf an Stelle von Luft in den Entladungsweg zwischen den Kohlenspitzen. Das schwache Licht bei Verbrennung von Phosphor in Chlor schien eine Ausnahme von dem besagten Gesetze zu bilden, indem gemäß der hohen Dichte des Phosphortrichlorids die Lichtentwicklung eine bedeutende sein sollte. Aber der Lichtglanz einer Flamme hängt auch von ihrer Temperatur ab. Letztere mufs im erwähnten Falle bedeutend geringer sein als bei der Verbrennung des Phosphors in Sauerstoff, da nach Andrews 1<sup>er</sup> Phosphor in letzterem Falle 2085 Wärmeinheiten liefert, im ersteren nur 470, und man voraussetzen darf, dafs die specifische Wärme der Phosphorsäure nicht in demselben Verhältnifs beträchtlicher ist als diejenige des Phosphortrichlorids. Dem entsprechend erhielt Frankland ein glänzendes weisses Licht, wenn Er die Elemente Phosphor und Chlor vorher auf 500° erhitzte.

Vorgang in  
leuchtenden  
Flammen.

E. W. Hilgard (1) macht vorwiegend geschichtliche Bemerkungen über unsere Kenntnifs des Vorgangs in leuchtenden Flammen.

Messung der  
Lichtstärke.

W. Crookes (2) hat eine Abhandlung veröffentlicht über Messung der Leuchtkraft des Lichts, in welcher Derselbe auch ein Photometer beschreibt, das sich auf die Polarisation des Lichts gründet. Derselbe bemerkt nachträglich, dafs ein auf gleichem Princip beruhendes, aber

(1) Sill. Am. J. [2] XLVII, 218. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XVIII, 358.



weniger empfindliches Photometer auch von Jamin construirt worden sei.

C. Vierordt (1) hat ein Verfahren zur Messung und Vergleichung der Stärke des farbigen Lichts beschrieben.

Messung der  
Stärke des  
farbigen  
Lichts.

Mascart (2) macht Mittheilungen über die Sichtbarkeit von ultravioletten Strahlen, wenn diese eine hinreichende Helligkeit besitzen und man sorgfältig alles fremdartige Licht ausschließt.

Sichtbarkeit  
ultravioletter  
Strahlen.

Ch. Tomlinson (3) hat sich durch Versuche mit gewöhnlichen Kerzen überzeugt, daß das directe Sonnenlicht oder das zerstreute Tageslicht keinen Einfluß hat auf die Art des Brennens und auch die Verbrennung nicht verzögert.

Nichtelwirkung  
des  
Sonnenlichts  
auf Verbrennung.

Morren (4) hat nach dem Verfahren von Tyndall (5) das Verhalten unorganischer Gase im Sonnenlicht untersucht. Derselbe erwähnt, daß schweflige Säure unter Abgabe von Schwefel und Bildung von Schwefelsäureanhydrid zerlegt werde, und bemerkt, daß das saure schwefelsaure Chinin, in einer Dicke von 4 bis 5<sup>mm</sup> zwischen zwei Glasplatten gebracht, einen ausgezeichneten Schirm für die Abhaltung der chemischen Strahlen gewährt. Bezüglich der Erklärung der einzelnen Versuche, welche Morren in einer besonderen Abhandlung mittheilen will, schließt sich Derselbe Ansichten von Abel (6) an und macht die Annahme, daß wenn ein Körper unter gewissen Schwingungsverhältnissen sich bildet und besteht, die eigenen Schwingungen der sein Molecül zusammensetzenden Atome ver-

Zersetzungs-  
erscheinungen  
durch  
Licht.

(1) Pogg. Ann. CXXXVII, 200 bis 222; im Ausz. Ann. chim. phys. [4] XVIII, 493. — (2) Compt. rend. LXVIII, 402; Pogg. Ann. CXXXVII, 163. — (3) Chem. News XX, 149; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] XIII, 725. — (4) Compt. rend. LXIX, 397; Instit. 1869, 266; im Ausz. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 556. — (5) Jahresber. f. 1868, 108. — (6) Vgl. diesen Bericht S. 129.

schieden sein müssen von denjenigen des Mittels, in welchem der Körper entstand.

Einwirkung  
des Sonnen-  
lichts auf  
Jodkalium.

O. Loew (1) folgert aus Versuchen über die Einwirkung des Sonnenlichts auf Jodkaliumlösungen bei Gegenwart und bei Ausschluss von Luft : 1) Sauerstoff vermag unter dem Einfluss des Sonnenlichts eine geringe Menge Jod abzuscheiden, unter Bildung von Kaliumhydrat; 2) bei überschüssigem Sauerstoff wird diese Jodausscheidung nicht vergrößert; 3) die Ozonreaction mittels Jodkaliumstärkekleister kann nur dann eine entscheidende sein, wenn das directe Sonnenlicht seinen Einfluss nicht geltend machen konnte.

Wirkung des  
Lichts auf  
Silbersalze.

Nach Morren (2) bleibt durch Chlorwasser frisch gefälltes Chlorsilber in einem Glasrohr auch in directem Sonnenlicht weiß, so lange die Flüssigkeit noch gelb ist; erst nachdem sich diese entfärbt hat beginnt die Schwärzung, die an einem dunklen Orte wieder verschwindet u. s. f.

Einfluss ver-  
schiedener  
Lichtstrahlen  
auf die Zer-  
setzung der  
Kohlensäure  
und die Was-  
serverdamp-  
fung bei  
Pflanzen.

P. P. Dehérain (3) hat durch wiederholte Versuche bestätigt gefunden, dass für die Zersetzung der Kohlensäure durch die Blätter die gelben und rothen Strahlen günstiger wirken als die blauen und violetten, und dass die gleiche Beziehung auch für die Verdampfung des Wassers bestehe.

Einfluss des  
künstlichen  
Lichts auf die  
Reduction der  
Kohlensäure  
durch die  
Pflanzen.

Ed. Prillieux (4) hat sich durch Versuche überzeugt, dass das künstliche Licht, das electrische, das Drummond'sche und in geringerem Grade das Gaslicht, auf das Chlorophyll wie das Sonnenlicht, wenn auch weniger stark, wirkt und ihm die Fähigkeit ertheilt, Kohlensäure unter Ausscheidung von Sauerstoff zu zersetzen.

Erscheinun-  
gen der Wol-  
kenbildung  
im Licht-  
strahl.

J. Tyndall (5) behandelt die Erscheinungen der Wolkenbildung bei der plötzlichen Ausdehnung eines con-

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 625. — (2) Chem. Centr. 1869, 608 aus Chem. News XVIII, 112. — (3) Compt. rend. LXIX, 929. — (4) Compt. rend. LXIX, 408; J. pr. Chem. CVII, 441. — (5) Chem. News XIX,

densirbaren Dampfs und macht insbesondere auch auf die Abhängigkeit der GröÙe der Wolkentheilchen von den Dichten des betreffenden Körpers in flüssiger und gasförmiger Gestalt aufmerksam. Die Kugelgestalt der Wolkentheilchen könne aus ihrem Verhalten unter dem Lichtstrahl gefolgert werden. Das Licht von kugelförmigen Theilchen sei continuirlich, während, wenn Wolken sich in festen Flocken niederschlagen, das unaufhörliche Flimmern der Wolke zeige, daß ihre Theilchen Platten und nicht Kugeln seien. Einige Theile einer Wolke könnten aus kugelförmigen Theilchen, andere aus Flocken zusammengesetzt sein, und es zeige sich dann der Unterschied in der Ruhe des einen {und in der Unruhe des anderen Theils.

Ercheinungen der Wolkentbildung im Lichtstrahl.

J. Tyndall (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die chemische Wirkung des Lichts weiter verfolgt an Substanzen, welche bei ihrer Zersetzung durch Licht wenigstens ein Product von so hohem Siedepunkt liefern, daß sich dasselbe bei seiner Entstehung sofort niederschlägt. Als solche können angewandt werden Benzol, Schwefelkohlenstoff, Amylnitrit, Butylnitrit, Allyljodid, Isopropyljodid und viele andere. Es bildet sich in allen Fällen und mit allen Substanzen, wenn nur die niedergeschlagenen Theilchen durch geeignete Verdünnung hinlänglich fein sind, anfänglich eine rein blaue Wolke, ganz unsichtbar bei gewöhnlichem Tageslicht und nur wahrnehmbar bei umgebender Dunkelheit in der alleinigen Beleuchtung durch einen starken Lichtstrahl, welche außerdem den beleuchtenden Lichtstrahl vollständig polarisirt in einer auf dem-

Chemische Wirkungen des Lichts und Polarisation des letzteren durch Substanzen in Wolkenform.

186, als Auszug aus einer Mittheilung an die Lond. R. Soc. XVII, 317; Phil. Mag. [4] XXXVIII, 156; N. Arch. ph. nat. XXXVI, 264; im Ann. Ann. chim. phys. [4] XVIII, 496. — (1) Lond. R. Soc. Proc. XVII, 223; N. Arch. phys. nat. XXXIV, 156. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1868, 108.

Chemische  
Wirkungen  
des Lichts  
und Polaris-  
ation des letz-  
teren durch  
Substanzen in  
Wolkenform.

selben rechtwinkligen Richtung, ganz unabhängig von dem Brechungsindex der einzelnen Substanzen. Bei weiterem Verlauf ändert sich die Richtung des Maximums der Polarisation mit der Textur der Wolke. Tyndall zweifelt nicht daran, daß Wassertheilchen in äußerst fein zertheiltem Zustand, wie sich dieselben sicherlich in den höheren Regionen der Atmosphäre vorfinden, dieselbe Wirkung hervorbringen würden, und erklärt hiernach die blaue Färbung des Himmels und die Polarisation des Himmelslichts.

Neuer Polari-  
sator.

Jamin (1) beschreibt einen nach Seiner Angabe von H. Soleil verfertigten neuen Polarisator. Derselbe besteht aus einem parallelepipedischen Trog von Glas, gefüllt mit Schwefelkohlenstoff, in welchem eine sehr dünne Kalkspathlamelle unter zweckmäßiger Neigung aufgestellt ist. Jeder natürliche Lichtstrahl wird in dem Kalkspath in zwei andere zerlegt, einen ordentlichen und einen außerordentlichen; allein da der Index des letzteren Strahls geringer ist als der des Schwefelkohlenstoffs, so wird er total reflectirt und bloß der ordentliche Strahl, polarisirt in der Einfallsebene, geht durch den Trog. Dieser Apparat ersetze das Nicol'sche Prisma in allen seinen Anwendungen vollständig; er gewähre ein großes Gesichtsfeld, und da er nur eine sehr dünne Kalkspathplatte erfordere, sei er auch nicht kostspielig.

Beleuchtung  
transparenter  
Körper.

J. L. Soret (2) schreibt die Beleuchtung transparenter Körper und insbesondere des Wassers fremden Körpertheilchen zu, welche alle Flüssigkeiten unvermeidlich suspendirt enthielten. A. Lallemant (3) tritt dieser Ansicht entgegen, worauf Soret (4) eine Gegenerwiderung folgen läßt.

(1) Compt. rend. LXVIII, 221; Pogg. Ann. CXXXVII, 174. —

(2) Compt. rend. LXIX, 1192; sehr ausführl. N. Arch. ph. nat. XXXVII, 129. — (3) Compt. rend. LXIX, 1294; N. Arch. ph. nat. XXXVII, 169. —

(4) N. Arch. ph. nat. XXXVII, 174.

J. L. Soret (1) hat durch Versuche, zu welchen Ihm Blaues Licht des Wassers. die Arbeiten Tyndall's (2) über die Polarisation des Himmelslichts und die optischen Eigenschaften von Substanzen in Wolkenform den Anstoss gegeben haben, gefunden, daß die blaue Farbe des Wassers (des Genfer Sees) wenigstens theilweise suspendirten festen Theilchen zuzuschreiben ist.

A. Boué (3) giebt eine Zusammenstellung von Beobachtungen über Farbe und Phosphorescenz des See- Farbe und Phosphorescenz des Seewassers. wassers.

Poggendorff (4) zeigt, wie man die Holtz'sche Phosphorescenz-Erregung. Electrisirmaschine zur Erregung der Phosphorescenz von Leuchtsteinen anwenden kann (5).

E. Becquerel (6) bemerkt, daß phosphorescirende Einwirkung verschieden brechbarer Strahlen auf phosphorescirende (fluorescirende) Körper. Körper activ werden durch Strahlen verschiedener Brechbarkeit, daß aber nach einem wie es schiene allgemeingültigen Gesetze (7) ein Körper, auf welchen z. B. blaue Strahlen einwirken, wohl Strahlen von geringerer Brechbarkeit als Blau, aber nicht von gröfserer Brechbarkeit aussenden könne. Die Untersuchung der Wirkung verschieden brechbarer Strahlen auf die Schwefelverbindungen der alkalischen Erdmetalle, welche eine lange Dauer der Wirkung des Lichts zeigen, habe zu folgenden Schlüssen geführt: 1) Die brechbarsten Strahlen und vorzüglich diejenigen jenseits des Violet sind im Allgemeinen die activsten; 2) die verschiedenen Theile des Sonnenspectrums sind ungleich activ; 3) gewisse Substanzen können ver-

(1) Compt. rend. LXVIII, 911. — (2) Jahresber. f. 1868, 110 und dieser Bericht S. 165. — (3) Wien. Acad. Ber. LIX (zweite Abth.), 251. — (4) Pogg. Ann. CXXXVI, 336. — (5) Bezüglich der Anwendung des Magnesiumlichts zu gleichem Zweck vgl. Schrötter, Jahresber. f. 1865, 96. — (6) Compt. rend. LXIX, 994; im Ausz. Instit. 1869, 361. — (7) Ann. chim. phys. [3] LV, 58; E. Becquerel, La Lumière, ses causes et ses effets, 1867, I, 302.

Einwirkung  
verschieden  
brechbarer  
Strahlen auf  
phosphoresci-  
rende (fluor-  
escirende)  
Körper.

schiedene Abstufungen zeigen, je nach der erregenden Stelle des Spectrums, wie gewisse Präparate von Schwefel-Baryum und -Calcium (1); 4) die wenigst brechbaren Strahlen, von Blau bis oberhalb des Roth, haben die besondere Wirkung, phosphorescirende Körper auszulöschen (2). Hiermit in Uebereinstimmung findet nun Becquerel bei Untersuchung der Körper, welche nur eine kurze Dauer der Wirkung des Lichts zeigen, wie Aluminium, Kalkverbindungen, Uransalze u. s. w., 1) daß verschieden brechbare Strahlen verschieden wirken auf jeden Körper; 2) daß in dem Spectrum active Stellen durch nicht active getrennt sein können; 3) daß das von den Körpern ausgesandte Licht von verschiedener Farbe sein kann, je nach der Wellenlänge der activen Strahlen, wiewohl zwischen der Farbe dieser Strahlen und derjenigen des ausgestrahlten Lichts keine nothwendige Beziehung besteht. Nach Becquerel scheint ferner die Basis einer chemischen Verbindung das specifische Verhalten dieser zu bedingen.

Fluorescenz  
verdünnter  
Gase nach  
dem Durch-  
gang des elec-  
trischen Fun-  
kens.

E. Sarasin (3) hat gefunden, daß nach dem Durchgang des electrischen Funkens durch verdünnte Gase der Sauerstoff allein unter den einfachen Gasen Fluorescenz zeige. Von den zusammengesetzten Gasen ließen keine diese Eigenschaft erkennen, welche nicht Sauerstoff als chemischen Bestandtheil enthielten. Dem gegenüber behauptet Morren (4) in Uebereinstimmung mit Seinen (5) früheren Untersuchungen, daß zur Erzeugung von Fluorescenz die gleichzeitige Gegenwart von Sauerstoff und Stickstoff, frei oder verbunden, und fernerhin diejenige einer

(1) Ebendasselbst. — (2) Ann. chim. phys. [3] XXII, 344; Compt. rend. LXIII, 143; E. Becquerel, la Lumière etc. I, 144. — (3) N. Arch. ph. nat. XXXIV, 243; Pogg. Ann. CXL, 425; Ann. chim. phys. [4] XIX, 180; im Ausz. Instit. 1869, 113; vgl. auch das. 137; Ann. chim. phys. [4] XVII, 501. — (4) Instit. 1869, 147; Compt. rend. LXVIII, 1033; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] XII, 345. — (5) Jahresber. f. 1865, 83.

Säure erforderlich sei. Derselbe (1) beobachtete weiter bei Seinen Versuchsumständen die Bildung eines gelblichen pulverförmigen Niederschlags am positiven Pol, welcher Niederschlag der Sitz der Fluorescenz sei und der, auch von weißer Farbe erhalten, aus wasserfreier Schwefelsäure und Oxyden des Stickstoffs bestehe. Nach De la Rive (2) bleibt noch zu untersuchen, ob der vollkommen reine Sauerstoff gut fluorescire, wie dies Sarasin unter Bestätigung eines schon von E. Becquerel erhaltenen Resultats geglaubt hat, oder ob hierfür die Beimengung einer sehr kleinen Stickstoffmenge unerlässlich sei.

Fluorescenz  
verdünnter  
Gase nach  
dem Durch-  
gang des elec-  
trischen Fun-  
kens.

Alvergnyat (3) macht darauf aufmerksam, daß Geißler'sche Röhren durch einfaches Reiben mit der trocknen Hand oder einem Stück Seide leuchtend werden. Die Fluorescenz ist jedoch schwach, nimmt aber zu, wenn sich in der Röhre Substanzen befinden, die unter dem Einfluß der Electricität fluorescirend werden.

Leuchten  
Geißler's-  
cher Röhren  
durch Reiben.

F. P. Le Roux (4) hat durch zahlreiche Versuche sich überzeugt, daß das vorbesprochene Leuchten einer electrostatischen Induction innerhalb der verdünnten Gase zuzuschreiben ist. Eine Geißler'sche Röhre wird leuchtend in der Nähe einer dünnen Platte von gehärtetem Kautschuk, welche man auf ihrer der Röhre entgegengesetzten Seite reibt. Nähert man einen electrisirten Körper ziemlich lebhaft einem trocknen Glasgefäß, welches ein behufs der Erlangung der Leitfähigkeit hinreichend verdünntes Gas (Wasserstoff, Stickoxydul u. s. w.) enthält, so entsteht ein oft sehr glänzender Lichtschein; dieselbe Wirkung ruft die Entfernung des electrisirten Körpers hervor. Le Roux (5) macht von den beobachteten Thatsachen

Leuchten ver-  
dünnter Gase  
durch elec-  
trostatische  
Induction.

(1) Instit. 1869, 187; Compt. rend. LXVIII, 1260; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] XII, 446. — (2) Instit. 1869, 188; Compt. rend. LXVIII, 1237; Ann. chim. phys. [4] XIX, 191. — (3) Chem. News XIX, 176. — (4) Compt. rend. LXVIII, 1104. — (5) Compt. rend. LXVIII, 1265; Instit. 1869, 193; J. pharm. [4] X, 415; Phil. Mag. [4] XXXVIII, 407.

Leuchten ver-  
dünnter Gase  
durch elec-  
trische  
Induction.

Gebrauch für die Erklärung einiger meteorologischer Erscheinungen, wie des Polarlichts, des Wetterleuchtens. Ferner hat Le Roux gelegentlich Seiner Versuche mit verdünnten Gasen die Beobachtung gemacht, daß Glas sich durch Vermittlung gasiger Leiter mit derselben Leichtigkeit mit Electricität belädt wie mittels metallischer Leiter, und hierauf die Construction einer Leydener Flasche gegründet, deren Metallbelegung durch ein verdünntes Gas ersetzt ist.

P. Volpicelli (1) hat ebenfalls Versuche beschrieben über die Lichtwirkungen durch electrische Influenz in verdünnten, in Glasröhren eingeschlossenen Gasen. Derselbe glaubt, daß die von Ihm beobachteten Lichtentwicklungen von einem Minimum des Widerstands herrühren, welchen die hinreichend verdünnten Gase in den Glasröhren der Bewegung der Electricität entgegensetzen.

Fluoresciren-  
de Flüssig-  
keiten in  
Geißler's-  
chen Röhren.

G. Seelhorst (2) hat die Flüssigkeiten, welche in Geißler'schen Röhren enthalten sind, behufs ihrer Herstellung untersucht. Von den Pariser Lieferanten war angegeben, daß es Lösungen von salpeters. Uranoxyd für grüne Fluorescenz, schwefels. Kobaltoxydul für Rosa, salpeters. Nickeloxydul für Gelb, ameisens. Kupferoxyd und saurem schwefels. Chinin für Blau seien. Seelhorst erkannte, daß nur bei der Chininlösung keine falsche Angabe stattfand. Weder eine Kobaltlösung noch das Nickelsalz fluorescirte, auch war keine Röhre mit Fluorescenz von Rosafarbe zu finden. Die Lösung von ameisens. Kupferoxyd fluorescirte eben so wenig, und die so benannte Flüssigkeit war eine Lösung von Petroleum in Alkohol und Aether. Die Untersuchung einer Anzahl von alkoholischen und wässerigen Lösungen auf ihre Fluorescenz ergab

(1) Compt. rend. LXIX, 730. — (2) Pogg. Ann. CXXXVII, 167; N. Arch. ph. nat. XXXV, 302; im Ausz. Ann. chim. phys. [4] XVIII, 497.



als geeignet für die Füllung der Röhren : Tinct. rad. Fluoresciren-  
de Flüssig-  
keiten in  
Geißler's-  
chen Röhren. Curcumae, gelbgrün; Tinct. sem. Daturae, tiefgrün; Tinct. guajaci, dunkelblau; Tinct. ligni quassiae, hellblau; Tinct. cortic. Aesculi, blaugrün; Petroleum, hellblau; Rufs mit Alkohol extrahirt, grünlich blau; saures schwefels. Chinin, hellblau. Eine rothe Fluorescenz konnte nicht erhalten werden. Mechanikus Fr. Heller in Nürnberg hat mit oben genannten Flüssigkeiten gefüllte Röhren vorrätig.

Stokes (1) hat, in Fortsetzung früherer (2) Unter- Fluorescenz  
des Chinins  
erzeugende  
und vernich-  
tende Säuren. suchungen, die Fluorescenzerscheinungen am Chinin eingehender studirt. Chinin giebt selbst in verdünnter alkoholischer Lösung auf Zusatz der geringsten Menge Schwefelsäure starke Fluorescenzerscheinungen, Salzsäure läßt dieselben verschwinden, und in einer Chininlösung mit Salzsäure vermag Schwefelsäure keine Fluorescenz hervorzurufen. Fluorescenz bringen hervor : Essigsäure, Arsensäure, Benzoësäure, Chlorsäure, Citronensäure, Ameisensäure, Unterschwefelsäure, Jodsäure, Aepfelsäure, Salpetersäure, Oxalsäure, Ueberchlorsäure, Phosphorsäure, Kieselfluorsäure, Bernsteinsäure, Schwefelsäure, Weinsäure, Valeriansäure; Fluorescenz vernichten : die Chlor-, Jod- und Bromverbindungen, Ferrocyanwasserstoff, Palladiocyanwasserstoff, Platinocyanwasserstoff, Sulfocyanwasserstoff und die unterschweifigs. Salze. Diese Eintheilung falle mit der früheren von Halogen- und Oxysalzen zusammen, nur seien bisher die unterschweifigs. Salze nicht mit den Chlor- und Jodverbindungen betreffs ihrer Constitution verglichen worden.

J. Parnell (3) bemerkt, daß bei der Bereitung des Neue fluores-  
cirende Sub-  
stanzen. Anilinroths durch Behandlung von Anilin mit Quecksilberchlorid eine in Wasser unlösliche, in Aether lösliche fluor-

(1) Chem. Soc. J. [2] VII, 174; im Ausz. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 165. — (2) Jahresber. f. 1864, 100. — (3) Phil. Mag. [4] XXXVIII, 186; im Ausz. Ann. chim. phys. [4] XVIII, 498.

Neue fluores-  
cirende Sub-  
stanzen.

escirende Substanz, Fluoranilin, entsteht, die manchmal den zehnten Theil beträgt. Die Lösung ist grünlichgelb von grüner Fluorescenz. Ersetzt man das Quecksilberchlorid durch Zinnchlorid, so erhält man neben Fluoranilin eine zweite blau fluorescirende Substanz.

Electrisches  
Phos-  
phoroscop.

Laborde (1) beschreibt ein electrisches Phosphoroscop, welches sich auf dasselbe Princip gründe, wie dasjenige von Becquerel. Hierauf bemerkt Becquerel (2), daß er schon vor einem Dutzend Jahren ein derartiges Instrument beschrieben habe und wiederholt die betreffende Stelle (3).

Refraktions-  
äquivalente  
der Elemente.

J. H. Gladstone (4) theilt im Anschluß an frühere (5) Untersuchungen die umstehende Tabelle der Refraktionsäquivalente der Elemente mit. Derselbe bemerkt, daß für einige Elemente die erhaltenen Werthe auf die nämliche Zahl innerhalb der wahrscheinlichen Versuchsfehler hindeuten, daß dagegen in anderen Fällen auf verschiedene Refraktionsäquivalente hingewiesen werde. So habe das Eisen einen bestimmten Werth in seinen Oxydulsalzen und einen anderen in seinen Oxydsalzen; die höher oxydirten Verbindungen des Schwefels, Phosphors, Arsens und Stickstoffs geben Zahlen, welche von denjenigen der einfacheren Verbindungen verschieden sind. Analoge Elemente zeigen nahezu dasselbe Brechungsvermögen, wie Brom und Jod, Arsen und Antimon, Kalium und Natrium, Mangan und Eisen, Nickel und Kobalt.

(1) Compt. rend. LXVIII, 1576. — (2) Compt. rend. LXIX, 33. —  
(3) Aus Ann. chim. phys. 1859 [3] LVII, 44. — (4) Lond. R. Soc. Proc. XVIII, 49. — (5) Jahresber. f. 1863, 98; f. 1868, 118.

## Refractionsäquivalente der Elemente :

Refractions-  
Äquivalente  
der Elemente.

Element	Atom- gewicht	Refractionsäquivalent	Specifisches Bre- chungsvermögen
Aluminium	27,4	8,4	0,307
Antimon	122	24,5 ?	0,201 ?
Arsen	75	15,4 (andere Werthe ?)	0,205
Baryum	137	15,8	0,115
Bor	11	4,0	0,364
Brom	80	15,3 in gelösten Salzen 16,9	0,191 oder 0,211
Cadmium	112	13,6	0,121
Cäsium	133	13,7 ?	0,103 ?
Calcium	40	10,4	0,260
Kohlenstoff	12	5,0	0,417
Cerium	92	13,6 ?	0,148 ?
Chlor	35,5	9,9 in gelösten Salzen 10,7	0,279 oder 0,301
Chrom	52,2	15,9 in Chromaten 23 ?	0,305 oder 0,441 ?
Kobalt	58,8	10,8	0,184
Kupfer	63,4	11,6	0,183
Didym	96	12,8 ?	0,133 ?
Fluor	19	1,4 ?	0,073 ?
Gold	197	24,0 ?	0,122 ?
Wasserstoff	1	1,3 in Wasserstoffsäuren 3,5	1,3 oder 3,5
Jod	127	24,5 in gelösten Salzen 27,2	0,193 oder 0,214
Eisen	56	12,0 in Eisenoxydsalzen 20,1	0,214 oder 0,359
Blei	207	24,8	0,120
Lithium	7	3,8	0,543
Magnesium	24	7,0	0,292
Mangan	55	12,2 im Permanganat 26,2 ?	0,222 oder 0,476 ?
Quecksilber	200	20,2 ?	0,101 ?
Nickel	58,8	10,4	0,177
Stickstoff	14	4,1 in hohen Oxyden 5,3	0,293 oder 0,379
Sauerstoff	16	2,9	0,181
Palladium	106,5	22,4 ?	0,210 ?
Phosphor	31	18,3 (andere Werthe ?)	0,590
Platin	197,4	26,0	0,132
Kalium	39,1	8,1	0,207
Rhodium	104,4	24,2 ?	0,232 ?
Rubidium	85,4	14,0	0,164
Silicium	28	7,5 ? in Silicaten 6,8	0,268 ? oder 0,243
Silber	108	15,7 ?	0,145 ?
Natrium	23	4,8	0,209
Strontium	87,5	13,6	0,155
Schwefel	32	16,0 (andere Werthe)	0,500
Thallium	204	21,6 ?	0,106 ?
Zinn	118	19,2 ?	0,163 ?
Titan	50	25,5 ?	0,510 ?
Vanadium	51,2	25,3 ?	0,494 ?
Zink	65,2	10,2	0,156
Zirkonium	89,6	21,0 ?	0,234 ?

Die mit ? bezeichneten Werthe sind entweder nur aus einer Verbindung abgeleitet, oder die verschiedenen Bestimmungen sind nicht nahe übereinstimmend.

Brechung und  
Dispersion  
des Flint- und  
Kronglases  
sowie des  
Quarzes und  
Kalkspathes.

Van der Willigen (1) veröffentlicht die Dispersionsformeln, zu welchen Er durch Untersuchung der Brechung und Dispersion des Flint- und Kronglases, sowie des Quarzes und des isländischen Kalkspathes gelangt ist. Die Einzelheiten dieser Untersuchung hat Derselbe (2) anderwärts veröffentlicht.

Dispersion  
des Glycerins.

J. B. Listing (3) fand für das Glycerin bei 15° folgende Brechungsindices für sämtliche Fraunhofer'sche Linien:

A	B	C	D	E
1,466151	1,467739	1,468770	1,471092	1,474053
F	G	H		
1,476556	1,481286	1,485320.		

Die Refraction des Glycerins zeigt starke Veränderlichkeit bei geringen Temperaturänderungen und ebenso in Folge einer bedeutenden Anziehung zu dem Wasser der damit in Berührung kommenden Luft.

Lichtabsorption  
der Luft.

H. Wild (4) hat Untersuchungen über die Lichtabsorption der Luft ausgeführt und gefunden, daß der in der Luft suspendirte, nur durch ganz besondere Vorsichtsmafsregeln entfernbare Staub deren Durchsichtigkeit in sehr hohem Grade verringert, und daß die von Staub nahezu befreite Luft mehr Licht absorbiert, wenn sie mit Wasserdampf gesättigt, als wenn sie trocken ist.

Fortschritte  
der Spectral-  
analyse.

A. S. Herschel (5) hat die Methoden und neueren Fortschritte der Spectralanalyse besprochen.

Constitution  
der Licht-  
spectren.

Lecoq de Boisbaudran (6) hat eine Theorie der Bildung und Constitution der Lichtspectren gegeben, welche die letzteren auf verschiedene Bewegungen verschieden be-

(1) Arch. néerland. IV, 451. — (2) Archives du Musée Teyler II, 183. — (3) Pogg. Ann. CXXXVII, 487; im Ausz. Ann. chim. phys. [4] XVIII, 499. — (4) N. Arch. ph. nat. XXXIV, 173 aus Mittheilungen der bernischen naturforschenden Gesellschaft. — (5) Chem. News XIX, 157. — (6) Compt. rend. LXIX, 445 bis 451, 606 bis 614, 657 bis 664, 694 bis 700; im Ausz. theilweise Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 614.

schaftener Molecüle zurückführt. Zur Bewahrheitung der theoretischen Ergebnisse unterwirft Derselbe die Spectren der verschiedenen Alkalimetalle, der Erdmetalle, des Stickstoffs einer eingehenderen vergleichenden Betrachtung.

A. Weinhold (1) erwähnt in einer Abhandlung über eine vergleichbare Spectralscale zunächst die Uebelstände der bei Spectralbeobachtungen meist angewendeten photographirten Scalen, und zeigt dann ausführlich, wie unter gewissen Bedingungen sich die von Wrede (2) beobachteten Interferenzabsorptionsstreifen im Spectrum des von einem dünnen Glimmmerblatt reflectirten Lichts zu einer Scale benutzen lassen, welche den Vortheil bietet, daß ihre Angaben streng vergleichbar sind, und an der zugleich die beobachteten Abstände verschiedener Farben fast genau den Differenzen der Schwingungszahlen derselben proportional sind, so daß sich diese Scale sehr gut an die von Listing (3) vorgeschlagene Farbenscale anschließt.

Vergleichbare  
Spectralscale.

F. Zöllner (4) hat eine Arbeit veröffentlicht über ein neues Spectroscop, welches Er Reversionsspectroscop nennt, nebst Beiträgen zur Spectralanalyse der Gestirne.

Reversions-  
Spectroscop.

W. Crookes (5) giebt die Abbildung und Beschreibung eines Spectrum-Mikroskops für zwei Augen, welches die Prüfung des Spectrums von Gegenständen von der Kleinheit eines einzelnen Blutkörperchens gestatte.

Binoculares  
Spectrum-  
Mikroskop.

W. Crookes (6) hat einige optische Erscheinungen des Opals untersucht und die durch das vorerwähnte Spectrum-Mikroskop erhaltenen Transmissionsspectren beschrieben und abgebildet.

Optische Er-  
scheinungen  
des Opals.

(1) Pogg. Ann. CXXXVIII, 417; im Ausz. Ann. chim. phys. [4] XX, 217. — (2) Pogg. Ann. CXXXIII, 258; im Ausz. Ann. chim. phys. [4] XX, 216. — (3) Pogg. Ann. CXXXI. — (4) Pogg. Ann. CXXXVIII, 32; Phil. Mag. [4] XXXVIII, 360; Sill. Am. J. [2] XLIX, 58; im Ausz. Ann. chim. phys. [4] XVIII, 475; N. Arch. ph. nat. XXXVI, 260. — (5) Phil. Mag. [4] XXXVIII, 383. — (6) Phil. Mag. [4] XXXVIII, 388.

Kohlenstoff-  
spectren.

W. M. Watts (1) spricht nach angestellten Beobachtungen dem Element Kohlenstoff vier verschiedene Spectren zu, von denen jedes wiederum Varietäten zeigt. Die einzelnen Spectren sind durch Abbildung und ausführliche Beschreibung näher bezeichnet, unter Angabe der Versuchsbedingungen ihres Entstehens. Zu den Quellen der verschiedenen Spectren gehören die Flammen von Aethylen, Cyan, Kohlenoxyd, Naphtalin, Kohlenstoffbisulfid, Kohlenstofftetrachlorid, Amylalkohol, Sumpfgas, die Bessemerflamme, die Spiegeleisenflamme, die Koksflamme, der Inductionsfunken in Kohlenoxyd oder Kohlensäure, die directe electrische Entladung in einer wenig Wasserstoff und eine Spur von Methyloxaläther enthaltenden Röhre. Derselbe kohlenstoffhaltige Körper kann je nach Umständen nicht nur verschiedene Varietäten desselben Spectrums, sondern auch verschiedene Arten von Spectren liefern. Watts findet in der Bestimmung der Erzeugungsbedingungen der verschiedenen Formen der Kohlenstoffspectren beträchtliche Schwierigkeiten. Bei der geringen Kenntniß der Temperatur von Gasen, welche durch electrische Entladung erglühen, könne man nicht mit einiger Sicherheit die auf diese Weise erhaltenen Spectren mit den Flammenspectren kohlenstoffhaltiger Verbindungen vergleichen. Auch scheine man keineswegs berechtigt, die Verschiedenheiten der electrischen Spectren einfach der verschiedenen Temperatur der erhitzten Gase beizumessen. Bezüglich des Näheren müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen.

Gasspectren.

E. Frankland und J. N. Lockyer (2) haben Untersuchungen über Gasspectren ausgeführt in Bezug auf die Constitution der Sonne und der Sterne. Bei Anwen-

(1) Phil. Mag. [4] XXXVIII, 249. — (2) Compt. rend. LXVIII, 420; LXIX, 264; Lond. R. Soc. Proc. XVII, 289; XVIII, 79; N. Arch. ph. nat. XXXIV, 341; XXXVII, 349; Phil. Mag. [4] XXXVIII, 67 (theilweise); im Ausz. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 85, 165, 337, 742.

dung einer schwachen Batterie tritt die Spectrallinie h des *Wasserstoffs* nicht auf und deutet eine Erscheinung derselben daher auf höhere Temperatur. Durch Veränderung des Drucks und der Temperatur gelang es, das Spectrum des *Wasserstoffs* auf die eine Linie F zu reduciren; ebenso konnte das Spectrum des *Stickstoffs* auf eine Linie im Grün beschränkt werden. In ähnlicher Weise schreiben Frankland und Lockyer die Verminderung der Absorptionslinien des *Eisens*, *Magnesiums* u. s. w. einer Verringerung der Dichte und Temperatur des absorbirenden Mediums zu. Diese Annahme wurde durch Versuche an dem electrischen Funken zwischen zwei Magnesiumpolen u. s. w. bestätigt.

Gaspectren.

P. Secchi (1) hat bemerkt, daß das Spectrum in den Kugeln der Geißler'schen Röhren nicht immer dasselbe ist, wie in der Capillarröhre. Röhren von Avergniat und die gewöhnlichen Röhren des Handels boten dieselbe Erscheinung, welche an Stickstoff, Brom und Chlor und selbst an Wasserstoff beobachtet wurde. Diese Thatsachen zeigen nach Secchi, daß unter demselben Druck Temperaturverschiedenheiten in demselben Schließungsbogen Aenderungen der Spectren bewirken können. Lecoq de Boisbaudran (2) giebt an, diese Erscheinung schon früher beobachtet zu haben und beschreibt für Stickstoff das Näheren: 1) das Spectrum des vom positiven Pol ausgehenden Lichtscheins; 2) dasjenige des blauen Lichts am negativen Pol; 3) dasjenige der Lichtlinie (*trait du feu*). Derselbe macht darauf aufmerksam, daß auch die Metalle und ihre Salze verschiedene Spectren zeigen je nach der Art und Stärke der Wärmequelle.

Verschiedenheit der Spectren unter verschiedenen Umständen.

(1) Compt. rend. LXIX, 1052; Instit. 1869, 386; im Ausz. N. Arch. ph. nat. XXXVII, 264. — (2) Compt. rend. LXIX, 1189; im Ausz. N. Arch. ph. nat. XXXVII, 264; kurze Anzeige Chem. Centr. 1870, 33.

Gaspectren  
bei steigen-  
dem Druck.

A. Wüllner (1) hat im Anschluß an Seine (2) früheren Arbeiten und unter Bezugnahme auf die Versuche von Frankland (3), nach welchen eine Wasserstoffflamme in Sauerstoff von hohem Drucke brennend mit hellem Lichte leuchtet und ein ganz continuirliches Spectrum liefert wie die festen Körper, die Veränderungen beobachtet, welche die Spectren der Gase Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bei stufenweise erhöhtem Druck zeigen. Die Geissler'sche Röhre, welche mit dem Spectroscop beobachtet wurde, während der Strom eines starken Ruhmkorff'schen Apparats hindurchging, war so eingerichtet, daß man in ihr den Gasdruck steigern konnte, bis der Inductionsstrom nicht mehr hindurchdrang. Das Spectrum des *Wasserstoffs* wurde beobachtet bei einem von 200<sup>mm</sup> bis 2240<sup>mm</sup> steigenden Druck. Dabei zeigte sich ein allmäliges Verschwinden der Wasserstofflinien. Die Lichtstärke nahm ab bis zu 671<sup>mm</sup>, dann wurde sie immer grösser. Das Spectrum nahm immer mehr das Ansehen eines gar nicht schattirten continuirlichen an, das sich von dem eines glühenden festen Körpers nur durch anders vertheilte, den Wasserstofflinien entsprechende Helligkeit, durch geringere Ausdehnung und durch die Discontinuität bei  $H_{\alpha}$  unterscheidet. Durch Einschaltung einer Leydener Flasche wurde schon bei einem Drucke von 1070<sup>mm</sup> das Spectrum nahezu continuirlich. Dabei war die Helligkeit des von Wasserstoff ausgesandten Lichts so groß, daß die Natriumlinie zuweilen schon als dunkle Linie auftrat, zuweilen hell, zuweilen gar nicht erschien. Bei 1230<sup>mm</sup> war dann das Spectrum wahrhaft blendend und zeigte die Natriumlinie als schöne dunkle Linie, ein Beweis, daß zur Erzeugung einer Frauenhofer'schen Linie nicht das Licht

(1) Pogg. Ann. CXXXVII, 337; in ausführlicherem Ausz. N. Arch. ph. nat. XXXVI, 34; Phil. Mag. [4] XXXIX, 365; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1870, 280; Ann. chim. phys. [4] XVIII, 483. —  
(2) Jahresber. f. 1868, 125. — (3) Jahresber. f. 1868, 135.



eines glühenden festen Körpers erforderlich ist. Dieses Spectrum dehnt sich nicht über die Grenzen aus, innerhalb deren dasselbe sich sofort zeigt, wenn der Wasserstoff überhaupt zu leuchten beginnt; während dagegen losgerissene und glühend gewordene feste Theilchen ein weit ausgedehnteres Spectrum liefern würden. Das Spectrum des *Sauerstoffs* nahm von 10<sup>mm</sup> an beim Steigen des Drucks an Lichtstärke ab. Bei 200<sup>mm</sup> war es kaum mehr zu beobachten. Dann aber nahm die Helligkeit zu, bis bei 800<sup>mm</sup> der Strom nicht mehr das Gas durchdrang. Das bei 10<sup>mm</sup> alle von Plücker beschriebenen Linien zeigende Spectrum behielt diese fortwährend, nur wurde bei höherem Druck der Hintergrund allmählig continuirlich erhellt, so daß schliesslich die Linien an der rothen Seite des Spectrums in dem continuirlichen Spectrum zu verschwinden anfangen. Auch hier traten die Erscheinungen früher ein, wenn die Temperatur in der Röhre durch Einschaltung einer Leydener Flasche erhöht wurde. Schon bei 80<sup>mm</sup> war das ganze eben beschriebene Spectrum zu beobachten. Daß auch der helle continuirliche Hintergrund dem Sauerstoff angehörte, folgt aus der Lage des continuirlichen Spectrums zwischen den äussersten von Plücker beobachteten Sauerstofflinien. Möglichst reiner *Stickstoff* zeigte bei niederem Druck das schöne Spectrum erster Ordnung, dessen Lichtstärke schon bei 25<sup>mm</sup> sehr abnahm und bei 260<sup>mm</sup> fast verschwand. Bei diesem Druck beginnt schon hier und da eine Linie des zweiten Stickstoffspectrums aufzublitzen, welches bis 400<sup>mm</sup> ausgebildet ist, aber bis 500<sup>mm</sup> mit den Resten des ersten abwechselnd auftritt unter stärker werdendem Licht. Ueber 500<sup>mm</sup> ist nur das zweite Spectrum zu beobachten und hinter diesem hellt sich der Hintergrund allmählig auf, die glänzenden Linien zeigen sich auf einem continuirlichen Spectrum. Bei 780<sup>mm</sup> drang der Strom nicht mehr durch das Gas. Durch Einschaltung einer Leydener Flasche wurde die Erscheinung nur glän-

Gaspectren  
bei steigen-  
dem Druck.

zender, aber bei 500<sup>mm</sup> drangen die Entladungen nicht mehr durch.

Spectren der  
Gase.

Dubrunfaut (1) bezweifelt die von mehreren Forschern angenommene Existenz mehrerer (2) Spectren desselben einfachen Gases, indem Er auf die fast unüberwindlichen Schwierigkeiten hinweist, Gase vollkommen rein darzustellen. Möglichst reiner *Wasserstoff* und *Sauerstoff* zeigten außer ihren eigenen Spectren stets die den Stickstoff bezeichnenden Linien und Bänder. Die Gegenwart des letzteren lasse sich auch nachweisen durch den Inductionsfunken, bei dessen Durchgang durch Wasserstoff sich Ammoniak, durch Sauerstoff sich röthliche Dämpfe bildeten. Ueber die Reinheit des *Stickstoffs* gebe das Spectroscop nicht so leicht Aufschluß. Der Glanz und die Menge seiner Bänder würden die bezeichnenden Linien des etwa vorhandenen Wasserstoffs verwischen.

Nordlicht-  
spectrum.

J. A. Ångström (3) beobachtete im Winter 1867 bis 1868 mehrmals von dem leuchtenden Bogen, der das dunkle Segment umsäumt und bei schwachen Nordlichtern nie fehlt, das Spectrum. Das Licht desselben war fast monochromatisch und bestand aus einer einzigen hellen Linie (4), welche links von der bekannten Liniengruppe des Calciums lag. Nach Erweiterung der Spalte wurden auch Spuren von drei sehr schwachen Streifen beobachtet, die sich fast bis an F hin erstreckten. Im März 1867 gelang es Ångström, eine Woche hindurch in dem Zodiakallicht, welches sich damals mit einer für die Breite von Upsala wahrhaft außerordentlichen Stärke entfaltete, die-

(1) Compt. rend. LXIX, 1245; Instit. 1869, 404; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] XIII, 412; Chem. Centr. 1870, 51; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 745. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1868, 125 und diesen Bericht S. 176 bis 180. — (3) Pogg. Ann. CXXXVII, 161 aus Ångström's Werk „Recherches sur le spectre solaire“, Upsal 1868; Phil. Mag. [4] XXXVIII, 246. — (4) Vgl. Struve, Jahresber. f. 1868, 128.

selbe Spectrallinie zu beobachten. Sehr merkwürdig ist es, daß die bezeichnete Linie mit keiner der bekannten Linien in den Spectren einfacher und zusammengesetzter Gase zusammenfällt.

G. Salet (1) theilt mit, daß der Schwefel beim Ver- Spectrum des Schwefels.  
brennen in der Luft eine blaue Flamme giebt, welche mit dem Prisma analysirt ein continuirliches Spectrum liefere. Der Wasserstoff, in Sauerstoff auch bei gewöhnlichem Druck verbrannt, gebe ebenfalls ein continuirliches Spectrum (2); untersuche man aber die Flamme des Wasserstoffs, in welche man Schwefeldämpfe geleitet habe, mit dem Spectroscop, so gewahre man ein sehr schönes und sehr complicirtes Spectrum, welches 1864 zuerst Mulder beschrieben habe. Dasselbe beobachtete man aber nur in dem centralen, schön blauen Kern der Flamme, welcher aus fast reinem und eine relativ niedrige Temperatur besitzendem Wasserstoff bestehe. Das Spectrum des Schwefels bestehe aus einer Menge heller und fast gleichabständiger Linien in dem Grün und dem Blau. Nach der Seite des Violets gruppiren die Linien sich zu Streifen und man erblicke ganz zu Anfang zwei oder drei dieser Gruppen, in deren jeder man leicht zum wenigsten zwei Hauptlinien unterscheide. Das besagte Spectrum erhalte man auch unter mannigfachen anderen Umständen, unter welchen die Bildung von Schwefel als möglich erscheine. So wenn man die aus der Platinspitze eines gewöhnlichen Löthrohrs brennende Wasserstofflamme gegen die Oberfläche eines Bades von Schwefelsäure treibe, oder gegen einen Krystall von schwefels. Ammoniak, Glaubersalz, Alaun, Gyps u. s. w. Dasselbe Resultat erhalte man auch mit Sulfiten und Hyposulfiten, aber nicht mit schwefels. Baryt; dagegen sogar wenn man

(1) Compt. rend. LXVIII, 404; Bull. soc. chim. [2] XI, 302; Pogg. Ann. CXXXVII, 171; im Ausz. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 59, 75. — (2) Vgl. Frankland, Jahresber. f. 1868, 185.

die Flamme des Wasserstoffs an der Oberfläche einer Proberöhre oder Flasche von weichem Glas herumführe, was sich durch den Schwefelgehalt der Gläser sowie auch durch die allgemeine Verbreitung von schwefels. Natron und Schwefelsäure erkläre.

Spectrum des  
Acetylens.

Berthelot und F. Richard (1) haben das Licht, welches beim Durchschlagen des Inductionsfunken durch ein Gemisch von 1,7 bis 3 pC. Acetylen mit Wasserstoff entsteht, unter verschiedenen Druckverhältnissen spectroscopisch untersucht. Ausser den Wasserstoff- und Kohlenstofflinien haben Dieselben bei schwachem Druck zwischen Gelb und Grün eine Menge glänzender schmaler Bänder erkannt, welche nahezu gleichweit von einander abstoehen und durch feine schwarze Linien getrennt sind. Sie halten diese Gruppe von Linien und Bändern für Kennzeichen des Acetylens. Bei gewöhnlichem Druck sind dieselben nicht sichtbar, aber an ihrer Stelle ist das Spectrum continuirlich. Mischungen von Cyanwasserstoff gaben nichts diese Säure Bezeichnendes.

Absorptions-  
linien des  
Chlors.

Morren (2) erinnert daran, daß alle farbigen Dämpfe, z. B. der des Chlors, des Broms, der Untersalpetersäure, der Chlorochromsäure u. s. w. die Eigenschaft haben, in dem Spectrum des durch sie hindurchgeleiteten Sonnenlichts zahlreiche, mannigfaltige und charakteristische Absorptionslinien hervorzubringen, und daß nur für das Chlor diese Wirkung noch nicht nachgewiesen worden sei. Morren hat nun mit einem kräftigeren Spectroscop die Absorptionslinien des Chlors leicht wahrgenommen und dieselben, bezogen auf das von Kirchhoff veröffentlichte Spectrum, gezeichnet. Sie beginnen im grünlichen Theil des Spectrums, hinter den dicken Linien b sichtbar zu

(1) Compt. rend. LXVIII, 1546; J. pharm. [4] XI, 45; im Ausz. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 429. — (2) Compt. rend. LXVIII, 376; Pogg. Ann. CXXXVII, 165.

werden; man sieht sie vollkommen bei der Doppellinie Nr. 1800. Sie sind an Stärke, Feinheit und Gruppierung verschieden, lassen einige Räume frei, befolgen keine regelmäßige Ordnung und erstrecken sich über die Linie F hinaus bis zur Linie 2110. In den letzten Theilen sind sie sehr zahlreich und fast gleichabständig. Das Sonnenspectrum ist bis zu Anfang des Blau, gegen die Linie 2110 hin fortdauernd sichtbar mit seinen speciellen Linien; allein darüber hinaus verschwindet Alles; der Rest des Blau und der violette Theil sind absorbirt. Der Chlorschirm absorbirt also den farbigen Theil des Spectrums, worin die chemischen Strahlen am reichlichsten vorkommen, vollständig.

Absorptions-  
linien des  
Chlors.

E. Luck (1) hat gefunden, daß dampfförmige salpetrige Säure und Untersalpetersäure bei durchfallendem Licht im Spectroscop ganz dieselben Absorptionslinien zeigen. Es wurden 21 bis 26 dunkle Linien wahrgenommen, welche auf den Raum zwischen den Theilstrichen 35 bis 90 fielen (Natriumlinie = 50 und von der Breite eines halben Scalengrades). Die Linien im Roth, Orange und Gelb, d. h. von 35 bis 71, sind fein, die von 73 bis 90 breiter, und seien letztere wohl Gruppen von feinen, durch das Prisma noch nicht hinreichend getrennten Linien. Luck giebt die genaue Lage der dunklen Absorptionslinien näher an. Von den dreierlei Ansichten, welche Luck über den Grund des gleichen optischen Verhaltens der Dämpfe beider genannten Substanzen aufstellt, neigt sich Derselbe der Annahme zu, daß die salpetrige Säure durch den Einfluß der Wärme vollständig in Untersalpetersäure und Stickoxyd zerfalle, welche beiden Körper durch die Einwirkung der Kälte sich größtentheils wieder zu salpetriger Säure vereinigen. Die optischen Erscheinungen des Dampfs der salpetrigen Säure wären demnach durch

Absorptions-  
spectrum des  
Dampfs der  
salpetrigen  
und Untersal-  
petersäure.

(1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 402; Zeitschr. Chem. 1870, 287.

Absorptions-  
spectrum des  
Dampfs der  
salpetrigen  
und Untersal-  
petersäure.

die gebildete Untersalpetersäure bewirkt. Für diese Erklärung stützt sich Luck auf die Thatsache, daß vollkommen reine salpetrige Säure bei der Rectification ein stetiges Steigen des Siedepunkts zeigt, daß dabei immer Stickoxyd fortgeht, während zuletzt etwas Untersalpetersäure in der Retorte zurückbleibt.

Absorptions-  
spectrum von  
Mangan-  
superchlorid.

Luck (1) fand ferner für den Dampf des Mangan-superchlorids  $\text{Mn}_2\text{Cl}_7$  (2) im Spectroscop ( $\text{Na} = 50$ ,  $\text{Sr } \delta = 98$ ) acht Absorptionslinien zwischen 66 bis 84, von denen die vier ersteren sehr fein sind und zu je zwei als Doppel-linien zusammenstehen, während die anderen breiter sind.

(1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 405; Zeitschr. Chem. 1870, 288.—

(2) Der so bezeichnete bräunliche Dampf wurde erhalten durch Ueber-gießen von übermangans. Kali mit rauchender Schwefelsäure in einem ganz trocknen Gefäß und Einwerfen von geschmolzenem Chlornatrium in die grüne Auflösung. Derselbe scheint aber nach Jahresber. f. 1860, 169 vielmehr ein der Uebermangansäure entsprechendes Oxychlorid zu sein.



# Unorganische Chemie.

---

Zur Demonstration der *Gewichtszunahme eines Körpers* <sup>Vorlesungsversuche.</sup> beim *Verbrennen* bedient sich A. W. Hofmann (1) folgender Vorrichtung. An der einen Seite einer Wage, die noch Centigramme angiebt, befestigt man einen kleinen Hufeisenmagneten, läßt durch Einsenken in feines Eisenpulver (*Ferrum limatum* des Handels) an dessen Polen sich einen Eisenbart bilden, und bringt das Ganze ins Gleichgewicht. Zündet man dann das Eisenpulver mittelst einer Gasflamme an, so verglimmt es, indem sich die Sauerstoffaufnahme durch einen bedeutenden Ausschlag manifestirt. Verfassers Magnet wog 210 Grm., trug 12,5 Grm. Eisen, das bei der Verbrennung 0,8 bis 0,9 Grm. an Gewicht zunahm. — Um die *Gewichtszunahme beim Verbrennen einer Kerze* zu zeigen, benutzt H. Kolbe (2) eine Wage, an deren einen Seite Gehänge und Schale entfernt ist. Statt dessen ist ein Glasstab horizontal ange-

(1) In den Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 287 hat Hofmann diesen, sowie die nächst folgenden, von Ihm beschriebenen Vorlesungsversuche veröffentlicht, meistens mit Beigabe einer Abbildung der Apparate. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 680, mit Abbildung; J. pr. Chem. CVII, 500, ebenfalls mit Abbildung.

Vorlesungs-  
versuche.

hängt, an dem die Apparate befestigt sind. Zunächst ist daran ein zur Aufnahme der Kerze bestimmter Cylinder senkrecht angebracht, unten offen, oben mit einem Kork verschlossen, in den eine engere, rechtwinkelig gebogene Glasröhre eingelassen ist. Aus diesem Rohre treten dann die Verbrennungsproducte in ein U förmiges leeres Rohr, in dem sich das Wasser absetzt, dann in ein kleines Kölbchen mit Kalkwasser und aus diesem in zwei U förmige, mit Natronkalk gefüllte Röhren. Von diesen führt ein Gummischlauch zu einer Bunsen'schen Wasserluftpumpe, die die Circulation der Verbrennungsproducte besorgt.

*Ferrum limatum* benutzt A. W. Hofmann für mancherlei Vorlesungsversuche. Bläst man es aus einer Röhre in eine Gasflamme, so erhält man einen langen *Eisenblitz*. Verfasser benutzt es, um zu zeigen, daß das *Eisen in dieser Form verbrennlicher ist, als Schießpulver*, und verwendet es ferner zur *Darstellung von Schwefeleisen*. 1 Theil Schwefel, 2 Th. *Ferrum limatum* und 3 Th. Salpeter geben ein *Metallschießpulver*. Wendet man es zur *Reduction des Nitrobenzols* mit Essigsäure an, so tritt die Reaction sehr heftig von selbst ein und destillirt das Anilin ohne Weiteres über. Zur *Erzeugung von Eisensäure* erhitzt Verfasser 1 Th. *Ferrum limatum* mit 2 Th. Salpeter (20 bis 30 Grm.) in einem kleinen Glasballon über einer Gasflamme. Nach der sehr heftigen Reaction wird die erkaltete Masse ausgelaugt und liefert so eine sehr dunkle Lösung von Kaliumferrat. Verfasser erinnert bei dieser Gelegenheit an die von Poggendorff (1) beschriebene Bildung der Eisensäure bei der Electrolyse einer Kalilösung mittelst einer als positiven Electrode benutzten Platte von Gufseisen. Die *Electrolyse der Chlorwasserstoffsäure* bewerkstelligt Hofmann in einem Apparate, der dem früher von Ihm (2)

(1) Pogg. Ann. LIV, 378. — (2) Hofmann, Einleitung in die moderne Chemie, 1866, 54; Chem. Soc. J. 1865, 165.



beschriebenen, zur Electrolyse des Wassers dienenden ähnlich ist. An Stelle der Platinelectroden befinden sich solche von Kohle und anstatt reiner Salzsäure wendet Er eine mit Salzsäure versetzte gesättigte Lösung von Kochsalz an. Lässt man bei geöffneten Hähnen den Strom von sechs bis acht Zink-Kohle-Elementen etwa eine Stunde lang circuliren, bis die Flüssigkeit sich mit Chlor gesättigt, so beobachtet man nach Schluß der Hähne, daß sich Wasserstoff und Chlor zu gleichen Volumen entwickeln. Zur *Analyse des Ammoniaks* benutzt Verfasser denselben Apparat mit Kohleelectroden und wendet anstatt reiner Ammoniakflüssigkeit eine Mischung einer gesättigten Kochsalzlösung mit nicht mehr als etwa  $\frac{1}{10}$  Volum stärkster Ammoniaklösung an. Damit der Versuch gelinge, muß man auch hier wieder den Strom etwa eine halbe Stunde lang bei geöffneten Hähnen durch den Apparat gehen lassen, dann haben die in den Schenkeln befindlichen Flüssigkeitssäulen so viel Gas absorbirt, als sie aufnehmen können.

Als instructiven Versuch empfiehlt Verfasser die Electrolyse der Salzsäure, des Wassers und Ammoniaks durch ein und denselben, aus circa 12 bis 16 Elementen erzeugten Strom in den erwähnten Apparaten neben einander auszuführen.

Die *Verdichtung des Wasserstoffs und Sauerstoffs beim Uebergang in Wassergas* zeigt Verfasser mittelst einer etwa 1 Meter langen und 12 bis 15<sup>mm</sup> weiten Glasröhre, die oben geschlossen und mit Funkendrähnen versehen ist. Von oben nach unten sind drei gleich große Volume (von etwa 20 CM. Länge) auf der Röhre abgemessen und durch in das Glas eingebrannte schwarze Streifen bezeichnet. Um den größeren Theil der Röhre ist mittelst eines Korkes eine zweite weitere in der Weise befestigt, daß die freien Platinenden zugänglich bleiben. Eine weitere Durchbohrung des Korkes erlaubt den Dampf siedenden Wassers zuzuleiten, ähnlich, wie bei dem „Hofmann'schen Dampf-

Vorlesungs-  
versuche.

dichtebestimmungsapparat.“ Die Röhre wird nun mit Quecksilber gefüllt und in einen mit Quecksilber gefüllten weiteren hohen Cylinder eingesenkt. Nun läßt man Wasserdampf die Röhre umspülen, und ist Alles auf 100° erwärmt, so leitet man galvanisch entwickeltes Knallgas in die Barometerleere so lange, bis die Quecksilbersäule zum dritten Ring gesunken ist. Dieser Punkt ist außerdem durch einen an einem Stativ angebrachten Zeiger markirt und ist so die Möglichkeit gegeben, nach erfolgter Explosion den ursprünglichen Druck wieder zu finden. Stellt man nun diesen ursprünglichen Druck durch Senken der ganzen Röhre wieder her, so zeigt sich, daß  $\frac{1}{3}$  des Volums verschwunden ist. In demselben Apparate führt Verfasser durch Verpuffung mit Sauerstoff auch die *Analyse des Grubengases und des ölbildenden Gases* aus.

Als *Vorlesungseudiometer* benutzt Hofmann eine URöhre von circa 60 CM. Höhe. An dem einen Ende befindet sich ein Glashahn, gleich darunter die Funken-drähte, die andere Mündung ist offen. Am Bug befindet sich ebenfalls ein Glashahn zum Ablassen des Quecksilbers. Derjenige Schenkel, an dessen oberem Ende die Drähte eingeschmolzen sind, ist mit einer Theilung versehen. Beim Gebrauch wird das offene Ende mit einem gut passenden Kork verschlossen und dann das Quecksilber theilweise abgelassen, damit ein verdünnter Raum in beiden Schenkeln entstehe. Nach erfolgter Explosion gießt man wieder so viel Quecksilber zu, bis es in beiden Schenkeln gleich steht.

Um die *Gleichvolumigkeit des Sauerstoffs und der aus ihm gebildeten Kohlensäure und schwefligen Säure* zu beweisen, benutzt Verfasser einen Apparat, der dem Vorlesungseudiometer gleicht, nur ist statt des Hahns an dem Ende des einen Schenkels eine starke Gaskugel von circa 10 CM. Durchmesser angeblasen, auf welcher eine, durch einen eingeschliffenen Stöpsel verschließbare Mündung aufsitzt. Der Glasstopfen ist doppelt durchbohrt und in beide Durch-

bohrungen sind starke Kupferdrähte eingekittet, deren obere Enden mit Klemmschrauben zur Aufnahme von Poldrähten einer Säule von 3 bis 4 Zink-Kohle-Elementen verbunden sind. Der eine Kupferdraht setzt sich in ein kleines Löffelchen fort, in das die Kohle oder der Schwefel gebracht wird. Der andere Draht trägt einen feinen Platindraht, welcher mit dem Löffel in der Art verbunden ist, daß er, was immer in demselben liegt, dieses berührt und entzündet. Die Kugel wird nun mit Sauerstoff gefüllt, das Quecksilber ins Niveau gestellt und zeigt sich dann nach dem Verbrennen des Schwefels oder der Kohle, daß in dem wieder erkalteten Apparate das frühere Gasvolum unverändert ist.

Vorlesungs-  
versuche.

Um die *Oxydation des Ammoniaks* zu veranschaulichen, bringt Verfasser in die Mitte eines Verbrennungsrohres platinirten Asbest, vor denselben rothes, hinter denselben blaues Lackmuspapier. Erhitzt man den Asbest und leitet durch die Röhre einen mit Ammoniak beladenen Luftstrom, so bläut sich das Lackmuspapier vor und röthet sich dasselbe hinter dem Platin. Zugleich legt sich an den kalten Theilen des Rohres ein weißer Ring von Ammonium-Nitrat und -Nitrit an und ein vorgelegter Kolben erfüllt sich in kürzester Frist mit rothen Dämpfen, die die bekannten Reactionen mit Eisenvitriol, Jodkaliumkleister und Indigoschwefelsäure zeigen.

Zur *Entwicklung von Sauerstoff aus Salpetersäure und Schwefelsäure* gebraucht Hofmann einen kleinen Platinkolben, an dessen Hals eine seitliche Abzugsröhre gelöthet ist. Diese setzt sich in eine Glasröhre fort, die am Ende in eine, mit kaltem Wasser umgebene, U förmige Röhre übergeht, die mit einem Abflußrohre am Buge versehen ist. Ein Glasrohr leitet den Sauerstoff aus dem U Rohr zu einer Wasserwanne, wo er in Cylindern aufgefangen werden kann. Der Platinkolben ist mit grobgepulvertem Bimstein gefüllt und in seinem Halse ist mittelst eines Gypsfropfens eine mit einem Glashahn versehene Kugel-

Vorlesungs-  
versuche.

tropfröhre befestigt. In den glühend gemachten Kolben läßt man dann die Salpetersäure oder Schwefelsäure eintröpfeln, wo sie die bekannten Zersetzungen erleiden.

Weiter beschreibt Hofmann noch einige *Flammenversuche* und zeigt die *Reduktionskraft einer Bunsen'schen Gasflamme* mittelst einer Kupferspirale, die Er in bekannter Weise darin oxydirt und reducirt.

Zur Demonstration mäßiger Wärmewirkungen bedient sich Verfasser als *Vorlesungsthermoscop* einer Glas- oder besser Silberröhre, in die etwas Aether gegeben ist. Bringt man diese z. B. in ein Glas, in dem man Schwefelsäure mit Wasser mischt, oder in ein solches, in dem eine übersättigte Lösung von Natriumacetat erstarrt, so geräth der Aether ins Kochen, läßt sich entzünden und brennt mit weithin sichtbarer Flamme.

Zur *Vergleichung des Volums verschiedener Gase unter denselben Veränderungen der Temperatur und des Druckes* hat Verfasser folgenden Apparat construirt. An einem geeigneten Stativ ist ein großes Uförmiges Rohr befestigt mit einem langen offenen und einem kürzeren Schenkel, von welchem sich vier kleinere senkrecht stehende, am Ende Glashähne tragende Röhren abzweigen. Diese letzteren sind mit einem oben offenen Glasmantel umgeben und können nach Art des „Hofmann'schen Dampfdichtebestimmungsapparats“ von Wasserdampf umspült werden, den ein kleiner Kessel liefert. Am Buge des URohres befindet sich ein Glashahn. Der Apparat wird nun mit Quecksilber gefüllt und die vier kleineren Röhren in der Art mit Wasserstoff, Sauerstoff, Chlorwasserstoff und Ammoniak, daß die Volumina gleiche sind. Veränderungen im Druck oder der Temperatur machen sich an allen vier Röhren in gleicher Weise geltend.

In ähnlicher Weise zeigt Hofmann das Mariotte'sche Gesetz mittelst *Compression von Gasen durch Quecksilberdruck*. An einem Brette ist ein Uschenkeliges Rohr befestigt, dessen einer Schenkel 4 bis 5 Meter lang und

oben offen, der andere 1 Meter lang und am Ende mit einem Glashahn versehen ist. Ein solcher befindet sich auch am Buge. An dem kürzeren Schenkel ist ein feststehender, an dem längeren ein verschiebbarer Maßstab angebracht. Durch Eingießen oder Ablassen von Quecksilber läßt sich dann das Mariotte'sche Gesetz prüfen.

*Zur Aufbewahrung liquider schwefliger Säure zu Vorlesungszwecken* benutzt Verfasser ein cylindrisches Glasgefäß von 15 CM. Höhe und 5 CM. Durchmesser, das sich am oberen Ende zu einer engen Mündung verjüngt, in welche eine starke Gasentwicklungsröhre eingeschmolzen ist. Diese Röhre, welche etwa bis zur halben Höhe in das cylindrische Gefäß hineinragt, ist unten offen; das obere, aus dem Cylinder hervorragende Ende ist mit einem guten Glashahn verschlossen und über dem Hahne rechtwinkelig umgebogen. In die obere Wölbung des Cylinders ist seitlich noch eine zweite Röhre eingeschmolzen, die sich in geringer Entfernung von dem Gefäße zu einer starken Glaskugel von 5 CM. Durchmesser erweitert. Zwischen dem Cylindergefäße und der Glaskugel ist ein zweiter Glashahn angebracht, ein dritter Glashahn endlich schließt die Röhre. Diese Anordnung macht es möglich, die für den jedesmaligen Versuch bestimmte Menge in der Glaskugel abzusondern.

*Quecksilberblasen auf Wasser schwimmend* zeigt Verfasser in folgender Weise. Stellt man unter einen gewöhnlichen Wasserhahn, dessen Mündung im Lichten einen Durchmesser von 10 bis 12 Millimeter hat, eine große Porcellanschale, deren Boden mit 15 bis 20 Kilogramm Quecksilber bedeckt ist, und läßt nun durch plötzliches Öffnen des Hahnes einen kräftigen Wasserstrahl aus einer Höhe von 8 bis 10 Centimeter auf die Quecksilberfläche niederbrausen, so beobachtet man beim Abdrehen des Wassers, daß auf der zur Ruhe gekommenen Wasserfläche Quecksilberkugeln schwimmen, deren Durchmesser in der Regel 1 Centimeter beträgt. Unter gewissen Verhältnissen

Vorlesungs-  
versuche.

bilden sich indess Kugeln von 2 und selbst 3 Centimeter Durchmesser. Der benutzte Wasserdruck betrug 20 bis 25 Meter.

Zur *localen Ventilation für Vorlesungszwecke* verwerthet Hofmann die Steigkraft erwärmter Luft. Eine im Lichten 15 Centimeter weite Röhre von glasirtem Thon ist vertical in den Experimentirtisch eingelassen und setzt sich in horizontaler Richtung unter dem Fußboden nach der hinter dem Experimentirtisch hinziehenden Wand fort, in der sie von Neuem vertical aufsteigt, um in einer Höhe von 15 Metern in die Atmosphäre zu münden. In diesem Zugrohre befindet sich in einer Höhe von 1,2 Meter über dem Fußboden ein starker Rostbrenner, welcher durch eine luftdicht verschließbare Seitenöffnung von dem Hörsaale aus angezündet werden kann, so die Luft erwärmt und eine starke Ventilation einleitet.

Zur *Verbrennung eines Gases in einem anderen* haben A. Kekulé (1), sowie A. W. Hofmann (2) die Construction dazu geeigneter Apparate mitgetheilt. Kekulé's Apparat ist wesentlich ein Glasballon mit sich gegenüberstehenden seitlichen Tubulaturen. Der Hals desselben ist nach unten gekehrt und mit einem zweifach durchbohrten Korke versehen. Durch die eine Durchbohrung geht ein Glasrohr mit aufgekittetem Specksteinbrenner und dient zum Zuleiten des zu verbrennenden Gases, durch die andere geht eine Glasröhre zum Zuleiten desjenigen Gases, in dem die Verbrennung vor sich gehen soll. Die Tubulaturen sind ebenfalls mit durchbohrtem Stopfen versehen, von denen der eine eine Glasröhre zum Ablassen der Verbrennungsproducte trägt, der andere einen Funkenzünder, der so gerichtet ist, daß die Funken gerade über dem

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 418, mit Abbildung; Zeitschr. Chem. 1869, 697, mit Abbildung. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 437, mit Abbildung; Zeitschr. Chem. 1869, 696, mit Abbildung.

Specksteinbrenner überschlagen und das betreffende Gas entzünden. Hofmann's Apparat ist ein 4 bis 5 Centimeter weiter und 30 bis 40 CM. hoher Glaszylinder, der zu einer engeren rechtwinkelig gebogenen Röhre ausgezogen ist, die zum Zuleiten des Gases bestimmt ist, in dem die Verbrennung vor sich gehen soll. Die untere Mündung des Cylinders ist mit einem Caoutchoucpfropfen verschlossen, der ein gerades, kurzes, etwas weites Glasrohr und eine engere, rechtwinkelig gebogene Röhre trägt, die zum Ausströmen der Verbrennungsproducte bestimmt ist. Soll z. B. Sauerstoff in Leuchtgas verbrannt werden, so wird der Apparat mit letzterem gefüllt und das am unteren Ende, aus dem geraden, weiteren Röhrenstück ausströmende Gas entzündet. Andererseits steht mit einem Sauerstoffgasometer ein engeres Glasrohr in Verbindung, das einen Platinbrenner trägt und über das in einiger Entfernung vom Ende ein Kork geschoben ist, der in das gerade, weitere Röhrenstück paßt. Während nun der Sauerstoffhahn geöffnet ist, fährt man durch die brennende Leuchtgasflamme, die die Verbrennung überträgt und durch den Kork beim weiteren Einschieben gelöscht wird. Die Gaszuleitungsröhren sind zur Regulation der Gasströme mit Glashähnen versehen. Hofmann theilt dann noch seine Erfahrungen in Bezug auf die *Verbrennung von Ammoniak mittelst Sauerstoff* mit.

Zur *Entzündung eines Gemisches von Wasserstoff und Chlor* bedient sich Fr. Kefsler (1) des Magnesiumlichtes. Brennender Magnesiumdraht zersetzt Kohlensäure unter Ausscheidung von Kohle, brennt in Wassergas, Stickoxydul, Stickoxyd, Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure fort, verlöscht aber in Kohlenoxyd.

*Das Schwimmen von Seifenblasen (2) auf Kohlensäure*

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 369; Zeitschr. Chem. 1869, 574. — (2) Seifenblasen werden von außerordentlicher Gröfse aus einer mit Glycerin und etwas Ammoniak versetzten Lösung von Schmierseife erhalten.

Vorlesungs-  
versuche.

kann mit dem geringsten Aufwande von Kohlensäure in der Art gezeigt werden, daß man aus einem permanenten Kohlensäureentwickler die Kohlensäure in den Hals eines großen Trichters leitet.

Um kleine Mengen von salpetrigs. Kali darzustellen empfiehlt H. Schwarz (1) als Vorlesungsversuch Wasserstoff über geschmolzenen Salpeter zu leiten.

Sauerstoff.  
Wasserstoff-  
superoxyd in  
der Luft.

Heinr. Struve (2) folgert aus Seinen Versuchen (3) die Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd in der Luft, im Gegensatz zu der früher von Houzeau (4) ausgesprochenen Behauptung, daß Wasserstoffsuperoxyd in der Luft nie angetroffen werde. Nach Struve ist das Vorkommen des Wasserstoffsuperoxyds im Schneewasser ein größeres, als im Regenwasser bei Hagel und Gewitter, und hier wiederum größer, als in gewöhnlichem Regenwasser. Gleichzeitig mit Wasserstoffsuperoxyd fand Er als steten Begleiter desselben salpetrige Säure und Ammoniak.

Werner Schmid (5) beobachtete ebenfalls in einem am 26. Mai gefallenen Regen die Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd.

Thalliumoxy-  
dulpapier als  
Reagens auf  
Ozon.

M. Lamy (6) hat die Leistungsfähigkeit des Thalliumoxydulpapiers, das als feines Reagens auf Ozon von Schönbein angegeben wurde, einer Kritik unterworfen. Die Resultate des Verfassers sind folgende: Das Thalliumoxydul kann sich auch ohne den Einfluß von Luft oder Ozon bräunen. Die Empfindlichkeit des Thalliumpapiers hängt von der Concentration der zu seiner Bereitung benutzten Lösungen und davon ab, ob das darin enthaltene

(1) Dingl. pol. J. CXCI, 397; Chem. Centr. 1869, 655. —

(2) Zeitschr. Chem. 1869, 274; J. pr. Chem. CVII, 503. — (3) Hinsichtlich des Nachweises des Wasserstoffsuperoxyds vgl. diesen Bericht bei analytische Chemie. — (4) Jahresber. f. 1868, 180. — (5) J. pr. Chem. CVII, 60. — (6) Bull. soc. chim. [2] XI, 210; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 416; Chem. Centr. 1869, 272.



Oxydul mehr oder weniger Kohlensäure angezogen hat. Das Thalliumpapier ist frisch bereitet empfindlicher gegen Ozon, als Jodkaliumstärkepapier. Die mehr oder weniger dunkle Färbung des Thalliumpapiers ist nur dann ein sicheres Zeichen für Ozon, wenn dieses Papier Guajactinctur bläut. Unter dieser Bedingung zeigt das Thalliumpapier sicher und rasch die Gegenwart von Ozon selbst in einer an salpetriger Säure reichen Atmosphäre an (1), aber die Anwendung desselben scheint auf die bloße Nachweisung des Ozons beschränkt zu sein und dasselbe kann nicht als ein Maß für den höheren oder geringeren Grad von Activität des Sauerstoffs benutzt werden.

Thalliumoxy-  
dulpapier als  
Reagens auf  
Ozon.

M. E. Pelouze (2) hat Mittheilung gemacht über die Löslichkeit des Schwefels in verschiedenen Steinkohlentheerölen. Er fand, daß die Löslichkeit des Schwefels in den Oelen zunimmt mit dem spec. Gew. des Lösungsmittels, und daß gewisse schwere Oele über 120° eine unbegrenzte Menge von Schwefel zu lösen im Stande sind. In Bezug auf die von Ihm in der zweiten Abhandlung gegebene Löslichkeitstabelle verweisen wir auf das Original.

Schwefel.  
Löslichkeit  
des Schwefels  
in Steinkoh-  
lentheerölen.

Die gewöhnliche Angabe, daß Schwefel und Wasserstoff sich nicht direct verbinden, beruht nach Merz und Weith (3) auf einem Irrthume. Leitet man nämlich Wasserstoffgas in siedenden Schwefel, so werden reichliche Mengen von Schwefelwasserstoffgas erhalten.

Synthese von  
Schwefelwas-  
serstoff.

(1) In directem Widerspruch zu Huizinga's Angabe, nach der durch Ozon gebräuntes Thalliumpapier durch salpetrige Säure wieder gebleicht wird. Vgl. Jahresber. f. 1867, 179. — (2) Compt. rend. LXVIII, 1179 und Compt. rend. LXIX, 56; Dingl. pol. J. CXCI, 152 u. 513; im Ann. Zeitschr. Chem. 1869, 444 u. 567; J. pr. Chem. CVIII, 128. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 341; Zeitschr. Chem. 1869, 603; Dingl. pol. J. CXCI, 519.

Eine ähnliche Beobachtung hat Jacob Myers (1) mitgeteilt. Leitet man nach Ihm in siedenden Schwefel einen Strom von Wasserdampf, so bildet sich Schwefelwasserstoffgas und findet sich dann neben überdestillirtem Schwefel in der Vorlage eine saure Flüssigkeit, die Penthionsäure enthält. Nach Myers findet der Proceß in folgender Gleichung seinen Ausdruck :



Einwirkung  
des electri-  
schen Fun-  
kens auf Ge-  
mische von  
Schwefel-  
dampf mit  
einigen Gasen.

M. Chevrier (2) untersuchte die Einwirkung des electrischen Funkens auf ein Gemenge von Schwefeldampf mit verschiedenen Gasen. Sauerstoff und Schwefeldampf vereinigen sich regelmässig unter geringer oder keiner Explosion zu schwefliger Säure. Wasserstoff und Schwefeldampf geben mit Leichtigkeit Schwefelwasserstoff. Stickstoff war ohne Wirkung (bei einem Funken von 1 CM. Länge), aber bei Anwendung von Stickoxyd- oder Stickstoffoxydulgas entsteht schweflige Säure und Stickstoff; außerdem können beim Ueberleiten der Producte in eine abgekühlte Vorlage schöne Bleikammerkrystalle erhalten werden. Kohlenoxyd liefert Kohlenoxysulfid, das jedoch nicht [frei von Kohlenoxyd erhalten wurde. Da die Kohlensäure selbst durch den electrischen Funken in Kohlenoxyd und Sauerstoff zerlegt wird, so werden mit ihr die Producte beider Körper erhalten.

Schwefel-  
salze.

R. Schneider (3) hat über neue Schwefelsalze berichtet und gleichzeitig auch K. Preis (4) über *Schwefelkalium-Schwefeleisen*. Schneider erhielt das Schwefelkalium-Schwefeleisen  $K_2Fe_2S_4$  in Form von purpurbraunen, biegsamen, lebhaft glänzenden Nadeln durch Zusammen-

(1) J. pr. Chem. CVIII, 123. — (2) Compt. rend. LXIX, 136; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 608. — (3) Pogg. Ann. CXXXVI, 460; Zeitschr. Chem. 1869, 629; J. pr. Chem. CVIII, 16; Bull. soc. chim. [2] XII, 246. — (4) J. pr. Chem. CVII, 10; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 630.

schmelzen von 1 Theil Eisenpulver, 6 Theilen trockenem kohlens. Kali, 6 Theilen Schwefel und Auslaugen der Schmelze mit Wasser. Bei Luftzutritt erhitzt, verglimmt das bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständige Salz zu Eisenoxyd und schwefels. Kali, während es bei Luftabschluß keine Zersetzung erleidet. Verdünnte Säuren lösen es leicht unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Ausscheidung von Schwefel, als Beweis, daß in der Verbindung eine Schwefelungsstufe des Eisens enthalten ist, die mehr Schwefel als Einfach-Schwefeleisen enthält. Im Wasserstoffstrom zur Rothgluth erhitzt verliert es 1 Atom Schwefel, indem es sich schwarz färbt, aber Glanz und krystallinische Beschaffenheit behält; es löst sich aber dann in Säuren ohne Schwefelausscheidung. Preis beschreibt diese Verbindung, die Er durch Schmelzen von 1 Theil Eisen, 5 Th. kohlens. Kali und 5 Th. Schwefel erhielt, als nadelförmige Krystallblättchen bis zu 5<sup>mm</sup> Länge mit starkem, halbmetsallichem Glanz, röthlich-violett gefärbt, mit einem Stich ins Gelbliche, in dieser Beziehung überhaupt stark an krystallisirtes übermangans. Kali erinnernd. Das spec. Gewicht fand Preis zu 2,863.

Versetzt man, nach Schneider, Schwefelkalium-Schwefeleisen, nachdem es in destillirtem Wasser vertheilt worden ist, mit Silbernitrat, so findet eine Umsetzung nach folgender Gleichung statt :



Diese Verbindung stellt sich unter dem Mikroskop als ein durchaus homogenes Aggregat dunkelschwarzbrauner, langer, dünner Krystalle dar, welche die Form des Schwefelkalium-Schwefeleisens unverändert beibehalten haben und die demnach als wahre Pseudomorphosen nach dieser Verbindung bezeichnet werden können. Bei mittlerer Temperatur an trockener Luft unveränderlich, färbt sie sich, im feuchten Zustande der Luft dargeboten, an einzelnen Stellen rostbraun, was auf einer partiellen Oxydation des

Schwefel-  
salze.

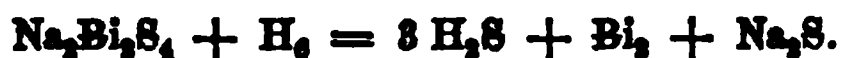
Schwefeleisens zu beruhen scheint. Von stark verdünnter Salzsäure wird sie bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht angegriffen, und sie unterscheidet sich dadurch wesentlich von dem Schwefelkalium-Schwefeleisen, das in Berührung selbst mit der verdünntesten Salzsäure sofort Schwefelwasserstoff entwickelt. Concentrirte Salzsäure dagegen wirkt, besonders schnell beim Erwärmen unter Auftreten von Schwefelwasserstoff, zersetzend auf die Silberverbindung ein. Im trockenen Glasrohr bis zum Glühen erhitzt, schmilzt dieselbe, indem sie zugleich ein Sublimat von Schwefel giebt; der erstarrte Rückstand, der ziemlich hart und auf dem Bruch schwach metallglänzend ist, scheint ein Gemenge von Einfach-Schwefeleisen und metallischem Silber zu sein. — Es scheint, daß bei weiterer Einwirkung von Silbernitrat auf diese Verbindung allmählig Silber gegen Eisen ausgetauscht wird, doch hat Schneider diese Reaction nicht weiter verfolgt. — Schneider beschreibt nun noch die folgenden Verbindungen: *Schwefelkalium-Schwefelwismuth*, wird leicht erhalten beim Zusammenschmelzen von Wismuth, kohlen. Kali und Schwefel im Verhältniß von 1 : 6 : 6. Es bildet hellstahlgraue, lebhaft glänzende Nadeln, denen die Zusammensetzung  $K_2Bi_2S_4$  zukommt. Beim Zusammenschmelzen von 1 Th. Eisenpulver, 6 Th. Soda und 6 Th. Schwefel, Auslaugen mit Wasser, Auswaschen und Pressen zwischen Fließpapier erhielt Schneider eine Verbindung, welche der Zusammensetzung :  $Na_2Fe_2S_4 + 4H_2O$  entspricht. Sie stellt ein schön dunkelrothbraunes Pulver dar, das unter dem Mikroskop als ein durchaus gleichmäßiges Aggregat kleiner, zarter Nadeln erscheint. Unter dem Polirstahl ist es zu lebhaft glänzenden Blättchen von schön bräunlich-rother Farbe zusammendrückbar. Es kann ohne Zersetzung zu erfahren an der Luft bis gegen  $100^\circ$  erhitzt werden, giebt aber bei dieser Temperatur nicht ihren ganzen Wassergehalt ab; bis auf  $120^\circ$  erhitzt, entzündet es sich an der Luft und verglimmt unter Auftreten von

schwefliger Säure. Beim Erhitzen in Kohlensäure oder Wasserstoff tritt Zersetzung ein unter Bildung von Schwefelwasserstoff. Salzsäure, selbst stark verdünnte, entwickelt unter Ausscheidung von Schwefel damit Schwefelwasserstoff. Schneider schließt aus mehreren Versuchen, daß diese Verbindung, so dargestellt, etwas unterschwefligs. Salz enthalte. In Wasser suspendirt setzt sie sich mit Silbernitrat und Chlorcadmium im Sinne der folgenden Gleichungen um :

Schwefel-  
salze.



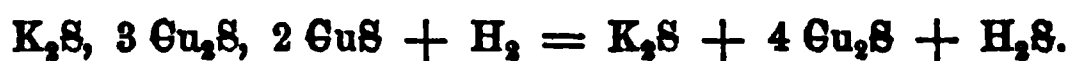
Die Darstellung von *Schwefelnatrium-Schwefelwismuth* gelingt leicht und sicher, wenn man ein inniges Gemenge von 1 Th. fein gepulvertem Wismuth mit 6 Th. trockener Soda und 6 Th. Schwefel bis zum ruhigen Fluß zusammenschmilzt und die erkaltete Schmelze mit Wasser behandelt. Dabei hinterbleibt die Verbindung als licht stahlgraues, aus lauter kleinen Nadeln bestehendes Krystallpulver, deren Eigenschaften denen der entsprechenden Kaliumverbindung äußerst ähnlich sind. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom tritt Reduction ein nach der Gleichung :



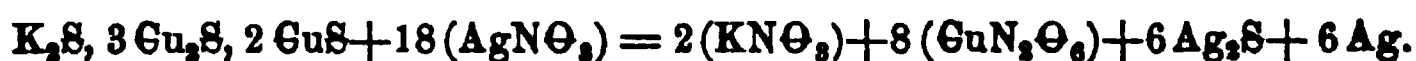
Die Verbindung, die Schneider *Kaliumkupfersulfuret-Kupfersulfid* nennt und ihr die Formel  $\text{K}_2\text{S}, 3\text{Cu}_2\text{S}, \text{Cu}_2\text{S}_2$  beilegt, wird durch Zusammenschmelzen von 1 Th. Kupferpulver, 6 Th. kohlen. Kali und 6 Th. Schwefel erhalten. Bei Behandlung der Schmelze mit Wasser bleiben zahlreiche, prachtvoll stahlblaue, lebhaft glänzende, quadratische Krystallblättchen zurück, die bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen luftbeständig und auch in Wasser unveränderlich sind. Sie werden von stark verdünnter Salzsäure nicht angegriffen, von concentrirter aber beim Erwärmen unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt. Beim Er-

Schwefel-  
salze.

hitzen im Wasserstoffstrom werden sie im Sinne der folgenden Gleichung zerlegt :



Uebergießt man die Verbindung mit einer verdünnten Auflösung von Silbernitrat, so färben sich die blauen Krystallblätter sofort silberweiß, behalten aber ihren lebhaften Metallglanz und ihre Form unverändert bei. Dabei tauscht sich Kupfer gegen Silber aus und verläuft die ganze Reaction nach folgender Gleichung :

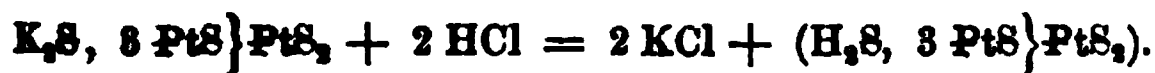


Beim Zusammenschmelzen von 1 Th. Kupferpulver, 6 Th. Soda und 6 Th. Schwefel entsteht nicht eine der vorigen entsprechende Natriumverbindung, sondern *Dinatriumkupfersulfuret-Kupfersulfid*:  $2 Na_2S, 2 Cu_2S, Cu_2S_2$ . Es sind kleine, lebhaft metallglänzende, dunkel schwarzblaue, nadelförmige Säulen, die dem monoklinischen System anzugehören scheinen. An der Luft erleiden sie Zersetzung. Verdünnte Salzsäure greift sie in der Kälte nicht an, wohl aber concentrirte beim Erwärmen unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, indem ein Rückstand von Halb-Schwefelkupfer hinterbleibt. — Wird ein inniges Gemenge von 10,25—10,5 Th. Kupferpulver, 3 Th. Eisenpulver, 72 Th. kohlen. Kali und 72 Th. Schwefel bis zum ruhigen Fluß geschmolzen, so werden bei Behandlung mit Wasser prachtvoll glänzende, nach Art des Buntkupfererzes buntfarbige, besonders blau und roth angelaufene Krystallblätter von *Kaliumeisensulfuret-Kupfersulfid* :  $K_2S, FeS, Cu_2S \} CuS$  erhalten. Die Krystalle scheinen dem monoklinen System anzugehören. Sie sind nicht ganz luftbeständig und werden durch verdünnte Salzsäure wenig, durch concentrirte beim Erwärmen unter Schwefelwasserstoffentwicklung und Ausscheidung von Halb-Schwefelkupfer und etwas Schwefel zersetzt. Beim starken und anhaltenden Erhitzen im Wasserstoffstrom tritt Zersetzung ein nach der Gleichung :

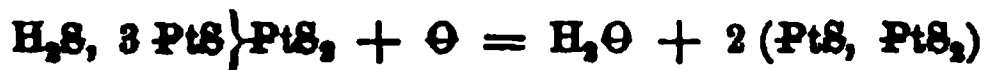


Das entsprechende *Natriumeisenkupfersulfuret-Kupfersulfid* wird auf ganz ähnliche Weise, wie die Kaliumverbindung erhalten, nur daß anstatt der Pottasche eine entsprechende Quantität trockener Soda anzuwenden ist. Beim Behandeln der erkalteten Schmelze hinterbleiben zahlreiche, dunkel bronzegelbe Krystallblättchen, die von einem gewöhnlich beigemengten lockeren schwarzen Pulver (Schwefeleisen?) durch fortgesetztes Schlämmen getrennt werden müssen. Sie entsprechen der Formel  $Na_2S, FeS, Cu_2S \} CuS$  und zeigen in ihrem sonstigen Verhalten große Aehnlichkeit mit der Kaliumverbindung.

In einer weiteren Abhandlung beschreibt Schneider (1) noch die folgenden Verbindungen: *Kaliumplatin-Sulfoplatinat* wird erhalten durch Schmelzen von 1 bis 2 Th. Platinschwamm mit 6 Th. trockenem kohlen. Kali und 6 Th. Schwefel. Nach der Analyse kommt ihm die Zusammensetzung:  $K_2S, 3 PtS \} PtS_2$  zu. Es bildet kleine, harte, scharf und deutlich ausgebildete sechseitige Tafeln von blaugrauer Farbe und lebhaftem Metallglanz, deren spec. Gew. bei  $15^\circ = 6,44$  gefunden wurde. Verdünnte Salzsäure entzieht der Verbindung Kalium ohne die geringste Entwicklung von Schwefelwasserstoff, indem sich *Hydrogen-Sulfoplatinat* ( $H_2S, 3 PtS \} PtS_2$ ) nach folgender Gleichung bildet:



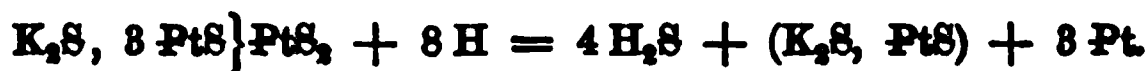
Durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft bildet sich dann hieraus Platinsesquisulfuret oder Platinsulfoplatinat ( $PtS, PtS_2$ ):



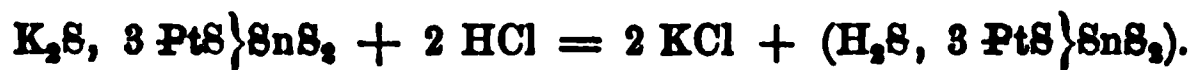
(1) Pogg. Ann. CXXXVIII, 604.

Schwefel-  
salze.

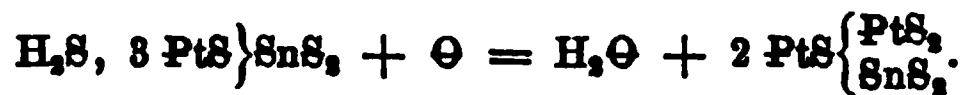
Beim Glühen von Kaliumplatin-Sulfoplatinat im Wasserstoffstrom tritt Zersetzung ein unter Bildung von Schwefelkalium-Einfach-Schwefelplatin :



Das entsprechende *Natriumplatin - Sulfoplatinat* :  $\text{Na}_2\text{S}, 3 \text{PtS} \} \text{PtS}_2$  entsteht neben *Dinatrium - Sulfoplatinat* (s. u.) beim Zusammenschmelzen von 1 Th. Platinschwamm, 2 Th. Soda und 2 Th. Schwefel als blaugraues körniges Krystallpulver, das von den kupferrothen Nadeln der Dinatriumverbindung durch Schlämmen getrennt werden muß. Spec. Gew. = 6,27 (bei 15°). Das Verhalten desselben gegen Salzsäure, Luft und Wasserstoff entspricht dem der vorigen Verbindung. — *Kaliumplatin-Sulfostannat* entsteht beim Schmelzen von Platinschwamm (2 Th.), Zinnsulfid (1 Th.), kohlen. Kali (3 Th.) und Schwefel (3 Th.). Es bildet ein dunkel cochenillerothes, aus kleinen, lebhaft glänzenden, mit dunkelgranatrother Farbe durchscheinenden, sechseitigen Tafeln bestehendes Krystallpulver von der Zusammensetzung :  $\text{K}_2\text{S}, 3 \text{PtS} \} \text{SnS}_2$ . Die Einwirkung von Salzsäure entspricht der folgenden Gleichung :



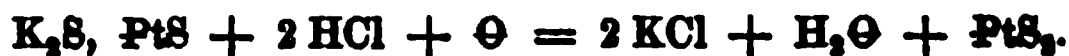
Diese Wasserstoffverbindung erliegt schnell der Action des atmosphärischen Sauerstoffs :



Nach Schneider findet beim Glühen des Kaliumplatin-Sulfostannats im Wasserstoffstrom folgende Umsetzung statt :



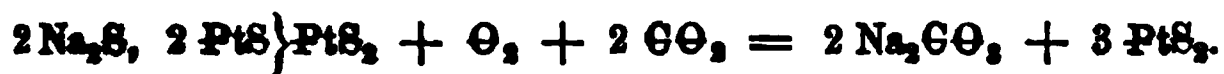
und wird durch Salzsäure bei gleichzeitiger Einwirkung von Luft das im Reductionsrückstande enthaltene Sulfosalz im Sinne der folgenden Zeichen zersetzt :



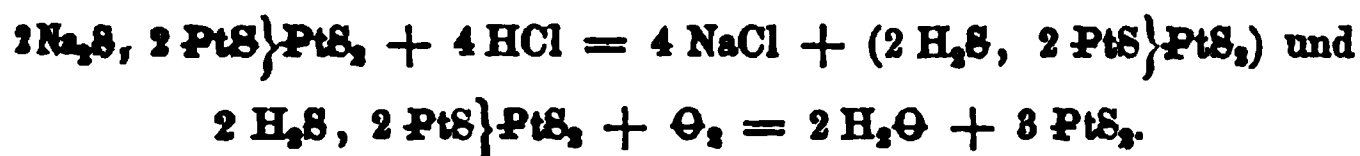


Schwefel-  
saure.

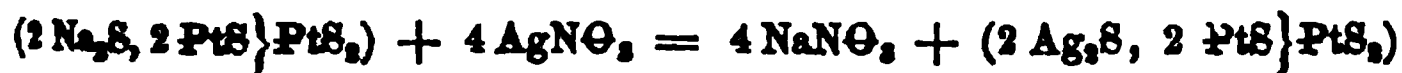
Zur Darstellung von *Natriumplatin-Sulfostannat* :  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $3\text{PtS}\}\text{SnS}_2$  wird ein inniges Gemenge von 1 Th. Platinschwamm,  $\frac{1}{2}$  Th. Zinnsulfid, 3 Th. Pottasche,  $\frac{1}{6}$  Th. Soda und 3 Th. Schwefel zusammengeschmolzen und nach dem Erkalten mit Wasser behandelt. In ihrem ganzen Verhalten entspricht sie der vorigen Verbindung. — *Dinatriumplatin-Sulfoplatinat* :  $2\text{Na}_2\text{S}$ ,  $2\text{PtS}\}\text{PtS}_2$  entsteht beim Zusammenschmelzen von Platinschwamm, Soda und Schwefel im Verhältniß von 1 : 6 : 6. Bei Behandlung der Schmelze mit Wasser hinterbleibt es als dünne kupferrothe Krystallnadeln, die an der Luft sich ziemlich rasch unter Bildung von kohlen. Natron und Zweifach-Schwefelplatin verändern. Die Zersetzung verläuft in folgender Weise :



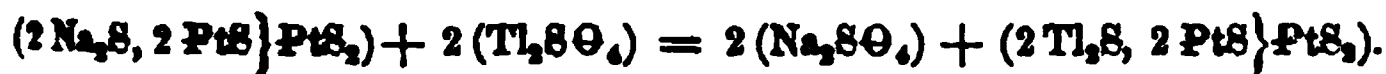
Salzsäure bewirkt Bildung einer Wasserstoffverbindung, die durch den Sauerstoff der Luft oxydirt wird :



Wird das bei Luftabschluß abgewaschene Dinatriumplatin-Sulfoplatinat mit einer Auflösung von salpeters. Silber übergossen, so entsteht nach der Gleichung :



eine neue Silberverbindung. Diese bildet ein lockeres, wolliges Aggregat aschgrauer, dünnsäulenförmiger Krystalle, Pseudomorphosen nach der Natriumverbindung. — Ebenso verhält sich eine Lösung von Thalliumsulfat gegen das Dinatriumplatin-Sulfoplatinat, indem auch hier ein Austausch von Natrium gegen Thallium stattfindet :



Diese Verbindung stellt Pseudomorphosen von stahlgrauer Farbe und mattem Glanz dar. Sie ist luftbeständig und giebt an Salzsäure ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoff den ganzen Thalliumgehalt ab.

Hydroschwef-  
lige Säure.

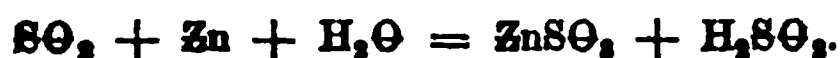
P. Schützenberger (1) hat Mittheilung gemacht über eine neue Säure des Schwefels, die Er *hydroschweflige Säure* (*acide hydrosulfureux*) nennt und ihr die Formel  $\left. \begin{smallmatrix} \text{S}\Theta\text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix} \right\} \Theta$  beilegt. Zur Darstellung des hydroschweflignatrons läßt man eine concentrirte Lösung von saurem schweflignatrum mit Zinkspähnen bei Luftabschluß und Abkühlung etwa eine halbe Stunde lang in Berührung. Unter diesen Umständen löst sich ein Theil des Zinks ohne Wasserstoffentwicklung auf und scheidet sich im Verlauf dieser Zeit eine reichliche Krystallisation von schweflignatrum aus. Um noch mehr dieses Zinkdoppelsalzes zu entfernen gießt man etwa  $\frac{1}{2}$  Liter der überstehenden Flüssigkeit, die an der Luft unter starker Wärmeentwicklung oxydirt wird, in einen 2 Literkolben, der zu  $\frac{3}{4}$  mit concentrirtem Alkohol gefüllt ist und überläßt die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur und Luftabschluß längere Zeit sich selbst. Mit der von dem Niederschlag abgegossenen Flüssigkeit werden nun Flaschen ganz angefüllt, und stellt man diese hermetisch verschlossen an einen kühlen Ort, so erstarrt im Verlauf einiger Stunden der Inhalt zu einer aus verfilzten, feinen, farblosen Nadeln bestehenden Krystallmasse von hydroschweflignatrum:  $\left. \begin{smallmatrix} \text{S}\Theta\text{H} \\ \text{Na} \end{smallmatrix} \right\} \Theta$  (2). Die so erhaltenen Krystalle werden nun möglichst rasch abgepresst, zur Befreiung von etwas Zinksalz in wenig Wasser gelöst und das Zinksalz mit Alkohol ausgefällt. Feucht werden sie unter starker Wärmeentwicklung und Bildung von saurem schweflignatrum durch den Sauerstoff der Luft zersetzt. Im trockenen Zustande wirkt Sauerstoff nicht ein und müssen die Krystalle daher rasch abgepresst und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet werden. Sie sind sehr leicht löslich in Wasser, weniger in verdünntem Al-

(1) Compt. rend. LXIX, 196; Zeitschr. Chem. 1869, 545; Bull. soc. chim. [2] XII, 121; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 431. —

(2) Diese Zusammensetzung ist genau dieselbe, wie die wasserhaltigen unterschweflignatrons von der Formel:  $\text{S}_2\Theta_2\text{Na}_2 + \text{H}_2\Theta$ .

kohol, unlöslich in concentrirtem. Beim Erhitzen des hydro-<sup>Hydroschwef-</sup>  
 schweffigs. Natrons entwickelt sich etwas Wasser, Schwefel,<sup>lige Säure.</sup>  
 schweflige Säure und hinterbleibt ein Rückstand von  
 schwefels. Natron und Schwefelnatrium. Die Bildung dieses  
 Salzes findet auch bei Anwendung von Eisen oder Mangan  
 an Stelle des Zinks statt. Unterschweffigs. Natron tritt  
 nach Schützenberger nur als secundäres Zersetzungs-  
 product des hydroschwefligs. Natrons auf. Giebt man  
 saures schwefligs. Natron in eine Thonzelle, die in einem  
 mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Gefäße steht,  
 taucht in erstere den negativen Pol einer galvanischen  
 Säule, in letztere den positiven, so entwickelt sich in der  
 Schwefelsäure Sauerstoff, während das schwefligs. Salz  
 (in dem keine Wasserstoffentwicklung zu bemerken ist)  
 in hydroschwefligs. Natron übergeht.

Die freie hydroschweflige Säure entsteht bei Einwir-  
 kung von Zink auf eine Lösung von schwefliger Säure,  
 oder bei Behandlung ihres Natronsalzes mit verdünnter  
 Schwefelsäure oder Oxalsäure. Schützenberger giebt  
 für die Einwirkung des Zinks auf schweflige Säure die  
 Gleichung :



Nach Schützenberger tritt hierbei durchaus kein freier  
 Wasserstoff auf (1). Die auf die eine oder andere Weise  
 erhaltene freie Säure bildet eine tiefgelbe Lösung, die sich  
 jedoch rasch unter Ausscheidung von Schwefel zersetzt  
 und farblos wird. Die Lösung des Natronsalzes sowie die  
 der freien Säure besitzen eine außerordentlich des-

(1) Risler-Beunet kam in Seiner, im Jahresber. f. 1862, 60  
 mitgetheilten Abhandlung über die Einwirkung des Zinks auf eine Lö-  
 sung von schwefliger Säure zu wesentlich verschiedenen Resultaten.  
 Risler-Beunet giebt an, daß das Zink unter *Wasserstoffentwick-*  
*lung* gelöst werde, der im Entstehungsmoment einen Theil der schwef-  
 ligen Säure zu Schwefelwasserstoff reducire und so die Bildung von  
 Pentathionsäure veranlasse.

Hydroschwefel-  
lige Säure.

oxydirende Kraft, so daß eine Lösung der letzteren aus einer solchen von Kupfervitriol metallisches Kupfer und Kupferwasserstoff, aus Quecksilber- und Silbersalzen sogleich Metall ausscheidet. Schönbein (1) theilte früher die Beobachtung mit, daß eine mit Zink versetzte Lösung von schwefliger Säure Indigolösung und Lackmustinctur entfärbe. Nach Schützenberger beruht der Grund dieser Erscheinung auf einer Desoxydation, da die Farben beim Stehen an der Luft wiederkehren.

Constitution  
der unter-  
schwefligen  
Säure.

Im Anschluß an die von Dupré (2) ausgesprochene Ansicht schlägt W. Odling (3) für die unterschweflige Säure die Constitutionsformel  $\text{S}\Theta_2 \begin{Bmatrix} \text{H} \\ \Theta \text{H} \end{Bmatrix}$  vor, worauf C. Schorlemmer (4) erwiedert und Seine Gründe für die Beibehaltung der Formel  $\text{S}\Theta_2 \begin{Bmatrix} \text{HS} \\ \text{H}\Theta \end{Bmatrix}$  darlegt.

Verhalten der  
Schwefel-  
säure zu den  
Oxyden des  
Stickstoffs.

C. A. Winkler (5) hat eine Untersuchung über die chemischen Vorgänge bei der Schwefelsäurefabrikation veröffentlicht, worin Er namentlich die Frage behandelt, ob es Stickoxyd, oder ob es salpetrige Säure sei, welche die Fähigkeit besitzt, sich mit concentrirter Schwefelsäure zu verbinden. Aus Seinen Versuchen zieht Er folgende Schlüsse: Das Stickoxyd wird von Schwefelsäurehydrat nicht absorbirt. Die Vereinigung von Schwefelsäurehydrat mit salpetriger Säure erfolgt lebhaft und unter Wärmeentwicklung; die Verbindung ist eine innige, chemische, welche auch durch bedeutende Temperaturerhöhung nicht gelöst, dagegen aber durch Zutritt von Wasser augenblicklich aufgehoben wird. Es tritt diese Verbindung bei der Schwefelsäurefabrikation im festen Zustande als die sogenannten

(1) Jahresber. f. 1853, 312. — (2) In der im Jahresber. f. 1867, 357 angeführten Abhandlung. — (3) Chem. News XIX, 153. — (4) Chem. Soc. J. [2] VII, 254; Chem. News XIX, 257; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 627. — (5) Vierteljahrschr. pr. Pharm. XVIII, 572; Zeitschr. Chem. 1869, 715.

Bleikammerkrystalle auf, in gelöster flüssiger Form findet sie sich in der aus den Coaksthürmen des Gay-Lussac'schen Condensationsapparates abfließenden Schwefelsäure. Verhalten der Schwefelsäure zu den Oxyden des Stickstoffs. Stickoxyd und Sauerstoff vereinigen sich bei gleichzeitiger Gegenwart von Schwefelsäurehydrat nicht wie gewöhnlich zu Untersalpetersäure, sondern sie bilden salpetrige Säure, auch bei Sauerstoffüberschuss. Untersalpetersäure ist in flüssigem wie gasförmigem Zustande mit Schwefelsäurehydrat verbindbar, doch ist die Vereinigung, falls sie überhaupt chemischer Natur sein sollte, eine sehr lose. Durch Erhitzen wird dieselbe völlig aufgehoben und es entweicht hierbei die Untersalpetersäure entweder im unveränderten Zustande, oder sie zerlegt sich in Sauerstoff und salpetrige Säure, welche mit der Schwefelsäure in chemische Verbindung tritt. Die Art der Zersetzung ist vom Concentrationsgrade der angewendeten Schwefelsäure abhängig. Schwefelsäure und Salpetersäure scheinen nur mechanische Gemische zu bilden, welche bei der Erhitzung in entweichende Salpetersäure, Sauerstoff und nitröse Schwefelsäure zerfallen. Salpetrige und schweflige Säure geben, falls Feuchtigkeit zugegen ist, bei ihrem Zusammentreffen Schwefelsäurehydrat und entweichendes Stickoxyd. Untersalpetersäure bildet, in Berührung mit feuchter schwefliger Säure, nitröse Schwefelsäure in festem krystallisirtem Zustande.

Williamson (1) gab für die Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Schwefelsäure die Gleichung :

Schwefelsäureoxychlorid.

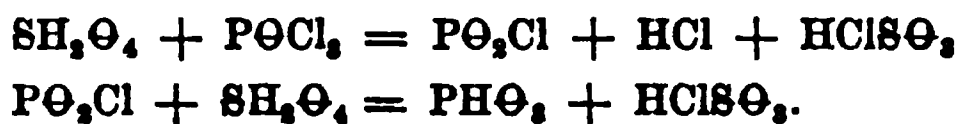


Nach Versuchen von Stephen Williams (2) verläuft jedoch bei einem Ueberschuss von Schwefelsäure die

(1) Jahresber. f. 1854, 807. — (2) Chem. Soc. J. [2] VII, 304; J. pr. Chem. CVIII, 124; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 381; Zeitschr. Chem. 1869, 665.

Schwefel-  
säureoxy-  
chlorid.

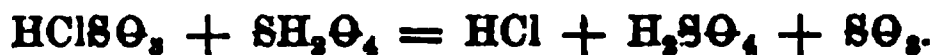
Reaction in anderer Weise. Schwefelsäureoxychlorid tritt im Destillat, das Verfasser frei von Phosphoroxychlorid fand, nur in geringer Menge auf, dann folgt Schwefelsäureanhydrid und später bilden sich im Halse der Retorte tafelförmige Krystalle, die wahrscheinlich aus einem bestimmten Hydrate der Schwefelsäure bestehen, das mehr Anhydrid enthält als die Nordhäuser. In der Retorte bleibt Metaphosphorsäure zurück, die sich aus dem nach obiger Gleichung entstandenen Phosphoroxychlorid nach folgender Weise bildet :



Die beste Ausbeute an Schwefelsäureoxychlorid wurde erhalten durch Einwirkung von 3 Mol. Schwefelsäure auf 1 Mol. Fünffach-Chlorphosphor. Die Reaction verläuft dann nach der Gleichung :



Wird Schwefelsäure in sehr grossem Ueberschusse angewandt, so wird kein Schwefelsäureoxychlorid erhalten, sondern als Producte der Reaction Salzsäure und Nordhäuser Schwefelsäure, die sich dann beim Erhitzen spaltet :

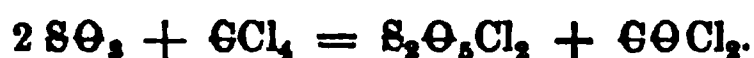


Eine bei 216° ausgeführte Dampfdichtebestimmung ergab die Zahl 32,857, entsprechend 3½ Vol., wonach es wahrscheinlich ist, daß das Schwefelsäureoxychlorid sich hierbei in Salzsäure und Schwefelsäure spaltet. J. Dewar und G. Cranston (1) stellten dieselbe Verbindung durch directe Einwirkung von Salzsäure auf Schwefelsäure dar. Die Reaction erfolgt sehr leicht und rasch, während die Temperatur der Schwefelsäure, die sehr viel Anhydrid enthält, auf 120° steigt. Nach dem Verfahren von Williamson konnten Sie dieselbe nicht phosphorfrei erhalten.

(1) Chem. News XX, 174; Zeitschr. Chem. 1869, 734.

Nach P. Schützenberger (1) findet beim Lösen von Schwefelsäureanhydrid in dem Chlorkohlenstoff  $\text{CCl}_4$  eine Umsetzung nach folgender Gleichung statt :

Sulfoxy-  
chlorid :  
 $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ .



Das Chlorkohlenoxyd entwickelt sich in gelinder Wärme sehr regelmässig, bei  $75^\circ$  destillirt zunächst etwa überschüssiger Chlorkohlenstoff und dann bei  $130^\circ$  das schon von H. Rose (2) aus Schwefelsäureanhydrid und dem Chlorschwefel  $\text{SCl}$  erhaltene Oxychlorid :  $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$  als farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, die mit Wasser sich augenblicklich in Salzsäure und Schwefelsäure zersetzt.

B. Rathke (3) hat das Selen einer eingehenderen Untersuchung unterworfen. Rathke hat zunächst Seine Ansichten über das Verhältniß der allotropischen Modificationen des Selens zu denen des Schwefels dargelegt. Er stützt diese hauptsächlich auf analoge Entstehungsweise, darauf, daß sie durch Erhitzen und schnelle oder langsame Abkühlung in gleicher Weise in einander übergeführt werden können und schliesslich auf die spec. Gewichte. Die nach Seiner Ansicht correspondirenden Modificationen folgen hier mit ihren spec. Gewichten :

Selen.  
Allotropische  
Modificationen.

Rhombischer Schwefel	2,07	Schwarzes Selen	4,80-4,81
Monoklinischer Schwefel	1,96	Krystallis. rothes Selen	4,46-4,51
In $\text{CS}_2$ unlöslicher Schwefel	1,91	Amorphes rothes Selen	4,26.

Diese Zusammenstellung weicht insofern von der früher üblichen ab, als man früher das schwarze Selen dem in Schwefelkohlenstoff unlöslichen und das rothe Selen dem rhombischen Schwefel gegenüberstellte. Bei Versuchen zur Feststellung dieser Verhältnisse machte Rathke folgende

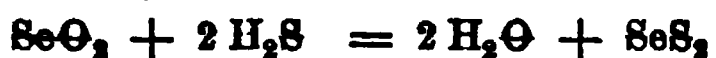
(1) Compt. rend. LXIX, 352; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 631.  
— (2) Pogg. Ann. XLIV, 291; XLVI, 167 u. LII, 69. — (3) Dessen Habilitationsschrift, Halle; Ann. Chem. Pharm. CLII, 181; Zeitschr. Chem. 1869, 720.

gen. Als Er Chlorschwefel als Lösungsmittel zu verwenden suchte, fand Er, daß Chlor-ses reichlich löst, daß aber dabei Bildung von tattfindet und Schwefel auskrystallisirt. Chlor-elen, welcher Modification es auch angehören ch auf, und das hieraus in der Kälte ausge-len gehört der schwarzen, in Schwefelkohlen-chen Modification an. Es bildet aber keine ndern eine traubige Masse, welche unter dem aus kleinen Kügelchen bestehend erscheint. stoff mit Spuren von Selenkohlenstoff gemischt s Selen in geringer Menge, schwarzes nicht s Selen wird von Schwefeläthyl in geringer warzes gar nicht gelöst. Selenäthyl  $\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  dmodificationen anscheinend in gleicher, wenn r Menge.

Selen  $\text{SeS}_2$  kann nicht durch directes Zusam-n von 1 Atom Selen und 2 At. Schwefel er-en. Ein solches Schmelzproduct in Schwefel-gelöst hinterließ beim Verdunsten keine cha-Verbindung, indem in den letzten Mutterlaugen fel enthalten war. Durch Fällung von seleni-t Schwefelwasserstoff entsteht ein Niederschlag, ür ein mechanisches Gemenge von Schwefel ielt, von dem aber Rathke zeigte, daß die ente in der That in Verbindung enthalten sind. ste den in der Kälte erhaltenen Niederschlag ohlenstoff und die eingeeengte Lösung schied llichen aus, während die Mutterlauge, von diesen bei freiwilliger Verdunstung einen krümlichen interließ. Es wurden so zwar kleine, aber ystalle, rhombische Prismen von der Farbe bromsauren Kali's erhalten, welche in Schwefel-niemlich leicht löslich waren und 63,86 pC. 35,50 pC. Schwefel enthielten. Dieselben icht reines  $\text{SeS}_2$ , welche Zusammensetzung



55,42 pC. Selen und 44,58 pC. Schwefel erfordert. Der durch Schwefelwasserstoff in seleniger Säure erhaltene Niederschlag ist also ein Gemisch von Schwefelselen, welches mehr Selen enthält, als der Formel  $\text{SeS}_2$  entspricht, entweder mit solchem, welches weniger enthält, oder mit freiem Schwefel. Rathke schlug zur Darstellung des Schwefelselens auch das umgekehrte Verfahren ein, indem Er mit Wasserstoff vermischten Selenwasserstoff in eine Lösung von schwefliger Säure leitete. Der dabei entstehende Niederschlag wurde zunächst einige Zeit auf  $100^\circ$  erhitzt, um freies Selen in Schwefelkohlenstoff unlöslich zu machen und dann mit solchem ausgezogen. Bei fractionirter Krystallisation dieser Lösung schieden sich nach einander verschiedene Krystallisationen von verschiedener Zusammensetzung aus, so zwar, daß diese zwischen den Formeln  $\text{Se}_2\text{S}$  und  $\text{SeS}_2$  schwankte, ohne daß jedoch eine nachweisbare Differenz bei der Messung der Prismenwinkel zu constatiren gewesen wäre. Rathke hält diese Krystalle demnach für isomorphe Mischungen dieser beiden Substanzen. Es zeigt dies, daß die beiden Gleichungen:



nicht genau den chemischen Vorgang darstellten.

**Selenkohlenstoff.** — Selen verbindet sich nicht direct, wie der Schwefel, mit Kohlenstoff in der Glühhitze; eben so wenig entsteht nach Rathke's Versuchen Selenkohlenstoff, wenn selenige Säure über glühende Kohlen geleitet wird und so Selen im Entstehungsmoment mit Kohle zusammen trifft. Die Angabe von Berzelius, daß beim Zusammenschmelzen von Selen mit entwässertem Blutlaugensalz Selenkohlenstoff mit Stickstoff entweicht, fand Rathke nicht bestätigt. Selenphosphor  $\text{P}_2\text{S}_5$  mit trockenem Chlorkohlenstoff  $\text{CCl}_4$  auf  $200^\circ$  erhitzt löste sich darin auf und krystallirte beim Erkalten in schwarzen Nadeln aus, ohne daß eine Einwirkung stattfand. Aber durch feuchten

## Unorganische Chemie.

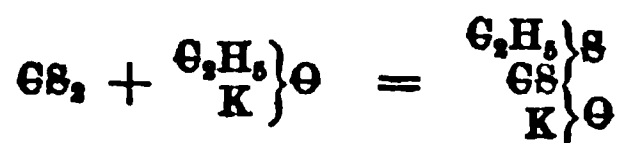
wird Selenphosphor in dem Kohlenstoff zersetzt. Der Selenphosphor Phosphoräther wirkt in der Hitze der Gleichung :



im geringen Antheil, während der Rest verloren geht. Der Chloräther wirkt bei der eingehaltenen Temperatur auf den festen Chlorkohlenstoff zersetzt, aus dem Selenphosphor die flüchtige Menge von Chloräther bei der Temperatur nicht zu niedrig, weil der Chloräther auf ein Minimum reduziert der Operation betrifft, so dass von Selenphosphor 2 At. Chloräther mit 5 At. Selenreinigung geht leicht und die kalte Masse kann nicht verwendet werden. Rathke brachte den Theil eines bis zu den weiten Verbrennungen dem Durchleiten von Wasserdampf darüberstreichen. In der zunächst einen Kühlapparat in Flaschen mit Wasser, in die Länge. Das Destillat wurde gegeben und nach Verlauf der flüchtigen Flüssigkeit mit Wasser in Stunden vor dem umgekehrten Chlorselen mit Wasser gekühlt und destilliert. Die so erhaltene Hauptmenge nach aus dem

stoff  $\text{CCl}_4$ , gemengt mit circa 1 bis 2 Grm. Selenkohlenstoff, der jedoch durch fractionirte Destillation nicht zu isoliren war. Dieses Gemenge hatte einen sehr unangenehmen Geruch, der in sehr grosser Verdünnung an Schwefelkohlenstoff erinnert, in grösserer Concentration aber äusserst stechend ist und aufs Heftigste zu Thränen reizt.

*Selenxanthogensäure.* — Schwefelkohlenstoff zu alkoholischer Kalilauge gefügt erzeugt bekanntlich xanthogens. Kali :

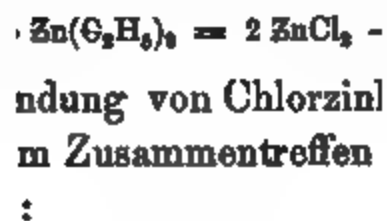


Durch Säuren kann aus diesem Salz die Xanthogensäure als ölige Flüssigkeit abgeschieden werden, welche bei gelindem Erwärmen in Schwefelkohlenstoff und Alkohol zerfällt. Durch diese Reaction hoffte Rathke den Selenkohlenstoff rein zu erhalten. Als die oben erwähnte selenkohlenstoffhaltige Flüssigkeit mit alkoholischer Kalilauge versetzt wurde, schied sich der Chlorkohlenstoff ab, und als die isolirte wässrige Kalilösung mit Salzsäure versetzt wurde, trübte sie sich milchig. Nach dem Erwärmen konnte Rathke eine Flüssigkeit isoliren, von der Er nach einer ungentügenden Analyse annimmt, dass sie aus Selenxanthogensäureäther :  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Se}_2\Theta$  bestehe, gemengt mit etwas regenerirtem Selenkohlenstoff. Den Selenxanthogensäureäther beschreibt Er als eine goldgelbe Flüssigkeit von einem scheusslichen, furchtbar intensiven Geruch, der sehr stark an den des Xanthogensäureäthers erinnert, denselben aber an Widerlichkeit weit übertrifft. Zur Reindarstellung des selenxanthogens. Kali's tropft man zu dem den Selenkohlenstoff enthaltenden Chlorkohlenstoff eine concentrirte Lösung von Kali in 100 procentigem Alkohol so lange Ausscheidung erfolgt. Das Kalisalz wird so in gelben verfilzten Nadelchen erhalten, die sehr leicht zersetzlich sind, sich an der Luft dunkler färben und dann nicht mehr ganz ohne Rückstand in Wasser löslich sind. In wässriger Lösung mit essigs. Blei erwärmt erzeugt

Selenxanthogensäure.

Seine Lösung entfärbt sich und trübt sich gleich wieder, welcher Niederschlag von xanthogen. Selen entsteht und das Selen,  $(C_2H_5OS)_2 \cdot S_2$ , in  $Se \cdot (C_2H_5)_2$  wird leicht in  $P_2Se_5$  auf eine mit Salzsäure versetzte concentrirte Salzsäure gelöst. Die Lösung siedet bei 107 bis 108° C. und aus bei 107° C.  $(C_2H_5)_2$  und aus bei 108° C.  $(C_2H_5)_2$ . Durch fractionirte Destillation leicht rein zu erhalten. Vollkommen farblos nach dem Abdestilliren des Schwefels. Gelbe Farbe und dem Selenäthyl an. Völlig farblos. Selenäthyl führten nicht zu Selenchlorid  $SeCl_4$ .

Reaction mit dem Zink, eingetragen wurde die folgende Gleichung :



$Se_2Cl_2 + Zn(C_2H_5)_2 =$   
 Zinkselezenchlorid, ein erhalten werden kann krystallisirt daraus erhalten. Eine concentrirte mit einer concentrirten Salzsäure, läßt einen Niederschlag

Wasser krystallisirt, verhältnißmäßig große und schöne Krystalle des Platinsalzes liefert. Schüttet man Jod in die wässrige Lösung der Triäthylselenverbindung, so fällt ein schwarzes Oel aus, welches, je nachdem die Jod- oder Chlorverbindung angewandt wurde, ein höheres Jodid oder Chlorjodid zu sein scheint. Es löst sich schwer in Alkohol und selbst nicht ganz leicht in Aether. Natronlauge und reducirende Mittel, wie schweflige Säure, lösen es wieder farblos auf. Mit Quecksilber geschüttelt liefert es sogleich einen weißen, schwer in Alkohol löslichen und daraus krystallisirenden Körper, der aus selenfreiem Quecksilberäthyljodid  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{J}$  besteht. Kocht man das schwarze Oel mit Quecksilberjodid und Alkohol, so krystallisiren beim Erkalten schöne gelbe Nadeln, welche eine Verbindung von Quecksilberäthyljodid mit Quecksilberjodid zu sein scheinen, da ihre alkoholische Lösung mit Quecksilber geschüttelt den für ersteres gehaltenen weißen Körper und Quecksilberjodür erzeugt. — Wird Zweifach-Selenäthyl mit Salpetersäure behandelt und sodann Salzsäure zugefügt, so werden Krystalle erhalten, die schon früher von Joy (1) beschrieben wurden. Rathke betrachtet sie als eine Verbindung von *äthylseleniger Säure* (2) mit Salzsäure und giebt ihnen die Formel:  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Se}\Theta \cdot \Theta\text{H} + \text{HCl}$ . Eben so hält Er die von Wöhler und Dean (3) aus Zweifach-Selenmethyl durch Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure erzeugte Verbindung für analog zusammengesetzt und giebt ihr daher die entsprechende Formel:  $\text{CH}_3 \cdot \text{Se}\Theta \cdot \Theta\text{H} + \text{HCl}$ .

(1) Jahresber. f. 1853, 497. — (2) Diese Bezeichnung „äthylselenige Säure“ entspricht der von Kolbe (Jahresber. f. 1861, 627) für die Verbindung  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Se}\Theta_2\text{H}$  gebrauchten „benzylschweflige Säure“, sowie der von Wischin (Jahresber. f. 1866, 496) der Verbindung  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Se}\Theta_2\text{H}$  gegebenen Benennung *äthylschweflige Säure*, worunter früher öfters die Äthylsulfosäure verstanden wurde. — (3) Jahresber. f. 1855, 595 f.

eb (1) hat die Einwirkung von Selenwasserstoff  
 Lösungen von Zink, Mangan, Nickel, Kobalt,  
 Silber, Blei, Queckailber, Kupfer, Wismuth, Cad-  
 Uran, Chrom, Gold, Platin, Zinn, Antimon und  
 untersucht. Nach Seinen Versuchen verhält sich  
 asserstoff ganz analog dem Schwefelwasserstoff und  
 n sich die gebildeten Selenmetalle gegen Lösungs-  
 ie die entsprechenden Schwefelverbindungen.

Darstellung von reiner seleniger Säure verfährt  
 sh Jul. Thomson (2) in folgender Weise : Selen  
 concentrirter Salpetersäure gelöst und die gebildete  
 bis zur Trockne eingedampft; man erwärmt den  
 nd bis zur beginnenden Sublimation der selenigen  
 um den Ueberschuß von Salpetersäure zu ver-  
 , und löst dann in Wasser auf. Die gebildete Lö-  
 elche außer seleniger Säure auch Selensäure und  
 lsäure enthalten kann, wird mit Barytwasser ge-  
 i die Schwefelsäure und Selensäure von der seleni-  
 re zu trennen. Da der selenigsaure Baryt sehr  
 slich ist in einem Ueberschuß von seleniger Säure,  
 i die Trennung dieser Säure von der Selensäure  
 wefelsäure dadurch vollständig erreichen, daß man  
 Barytwasser hinzusetzt, bis eine filtrirte Probe  
 ung keinen bleibenden Niederschlag mit einigen  
 Barytwasser giebt. Die filtrirte Lösung wird als-  
 s zur Trockne eingedampft und der Rückstand  
 . Es ist die so erhaltene selenige Säure völlig  
 Selensäure und Schwefelsäure und weit mehr luft-  
 g, als die auf gewöhnlichem Wege dargestellte  
 Um reine Selensäure darzustellen, wird die so  
 selenige Säure in Wasser gelöst und mit salpeters.  
 yd gefällt oder mit kohlen. Silberoxyd gesättigt.

Das in Wasser fast ganz unlösliche selenigs. Silberoxyd wird mit Wasser und Brom geschüttelt, indem man anfangs Brom, später aber Bromwasser hinzusetzt, bis die Lösung eine schwach Orangefarbe zeigt, welche von einem schwachen Ueberschuss von Brom herrührt. Die von dem Bromsilber abfiltrirte Lösung wird dann zur gewünschten Concentration eingedampft und so eine von Schwefelsäure und seleniger Säure ganz freie Selensäure erhalten.

W. Lindner (1) hat das Verhalten der Jodide, Bromide und Chloride gegen Kaliumpermanganat untersucht. Versetzt man nach Ihm die Lösung eines Jodids mit einem Tropfen einer verdünnten Lösung von Kaliumpermanganat, so tritt sofort eine Reduction des letzteren ein, in Folge der Bildung von Jodsäure. Die neutrale oder alkalische Lösung eines Bromids verändert die Farbe des Reagenzes nicht. Säuert man aber die Lösung mit Salpetersäure schwach an, so erfolgt dieselbe Erscheinung wie beim Jodide. Die Lösung eines Chlorids endlich wirkt weder alkalisch noch angesäuert auf das Permanganat ein. Diese Reactionen können demnach nur in einzelnen Fällen mit Vortheil zur Unterscheidung der Haloide angewendet werden, doch ist die Reaction auf Brom und Jod fast noch schärfer, als die mit Silbersalzen.

Chlor.  
Verhalten der  
Chloride,  
Bromide und  
Jodide gegen  
Kaliumper-  
manganat.

Moritz Brandau hat eine Untersuchung über die chlorige Säure mitgetheilt (2). Er fand, dass das Chlorigsäuregas sich leicht bei einer Temperatur von  $-18^{\circ}$  verdichten lasse, wenn es frei ist von einer irgend erheblichen Menge eines fremden Gases. Da die älteren Methoden nur ein unreines Gas liefern, hauptsächlich, weil chlorige Säure mit Wasser erwärmt in Salzsäure und Chlorsäure zerfällt, was die Bildung von Chlor veranlasst, so stellte Verfasser die zu Seiner Untersuchung verwandte

Chlorige  
Säure.

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 442. — (2) Ann. Chem. Pharm. CLI 340; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1870, 47; Dingl. pol. J. CXCIV, 356.

nach dem von Carius (1) angegebenen zur Darstellung werden nach Ihm 10 Theile 100 Theilen Schwefelsäurehydrat gelöst 0 Theilen Wasser verdünnt. Mit dieser en nach dem Erkalten 12 Theile zerrie- rs. Kali übergossen, das sich in einem ben befindet, auf welchen die Entbin- schliffen ist. Diese letztere ist mit einigen lten Kugeln versehen, um das Gas, das entwickeln beginnt, zu waschen. Die urch Erwärmen im Wasserbade auf  $50^{\circ}$  as Gas in eine mit Eis und Kochsalz um- geleitet, in der es sich verdichtet. Aus Kali werden etwa 5 bis 7 CC. Flüssigkeit : Gas nicht getrocknet wurde, so schied ensation eine gewisse Menge von festem t ab, von dem die Flüssigkeit nach sogleich in ein abgekühltes Gefäß ab- Die so erhaltene Säure stellt ein intensiv dünnflüssiges Liquidum dar, das, frisch über  $0^{\circ}$  ins Kochen kommt, dessen letzte t bei  $+8^{\circ}$  übergehen. Beim Aufbewahren ch der Siedepunkt, so zwar, daß eine aufbewahrte Säure einen Siedepunkt von 15 Meter Druck zeigte. Dieses Präparat beim Verdunsten, das durch die starke ipfes sehr rasch von statten geht, eine on Chlorsäure. Unter  $0^{\circ}$  kann mit der reist experimentirt werden, aber die ge- chaften dieses Körpers, sowie die Beob- ei 8 bis  $10^{\circ}$  ein circa 8 Zoll hoch in ein der Tropfen dieses unter heftigem Knall iessen den Verfasser von einer weiteren



Reinigung durch fractionirte Destillation absehen. Die durch bloße Condensation erhaltene Säure mag demnach noch etwas Wasser enthalten haben. Zur Bestimmung der spec. Gew. der flüssigen und gasförmigen Säure, so wie der Löslichkeit derselben in Wasser und der Zusammensetzung des Hydrats zerlegte Brandau eine gemessene, im letzten Falle gewogene Menge mittelst Jodkalium und Salzsäure. Brandau fand, daß zwischen Jodwasserstoff und chloriger Säure eine Umsetzung nach folgender Gleichung stattfindet :



Wenn Temperaturerhöhung hierbei ausgeschlossen ist, verläuft die Reaction durchaus glatt, was Brandau bei reiner, frisch bereiteter Substanz durch Gewichtsanalyse feststellte. Das ausgeschiedene Jod kann dann nach dem bekannten Verfahren von Bunsen titirt werden. Das spec. Gewicht der flüssigen Säure fand Brandau in zwei Versuchen zu 1,3298 und 1,387 bei 0° bezogen auf Wasser von 4°, das der gasförmigen fand Er bei 13° zu 4,022, bei 9° zu 4,070, bei 16° zu 3,1769, bei 20° zu 2,775. Das theoretische spec. Gewicht für  $\text{Cl}_2\text{O}_2$  ist : 4,123. Das hierbei in Anwendung gekommene Gas war durch gelindes Erwärmen der flüssigen Säure erhalten, die jedoch, wie oben bemerkt, von Wasser nicht befreit war auf dessen zersetzenden Einfluß Er die bei den zwei letzten Versuchen gefundene Abweichung setzt.

Ueber die Löslichkeit des Chlorigsäuregases in Wasser giebt Brandau folgende Tabelle :

In 100 Grm. Wasser lösen sich :		
Temp.	Druck in MM.	Grm. chlorige Säure
8,5°	752,9	4,7655
14	756,3	5,0117
21	754	5,4447
23	760	5,6508.

Wird aus condensirter Säure entwickeltes Gas in Wasser von 0° geleitet, so scheidet sich die Säure in harzigen körnigen Tropfen aus, die beim Umschütteln in eine gelb

1 Krystallmasse übergehen, v  
schen Papier ein blätteriges G  
eigt. Das so erhaltene Hy  
77 und 67,43 pC. Wasser, we  
rigen Säure zu bestehen sel  
ch L. Dossios und W. We  
nach eintägiger Digestion  
173 Grm. bei 6,3° C. Der J  
, so daß die Lösung nach  
pelte an Jod enthielt. D. un  
stoff entsteht und vermuthe  
lauerstoff. Wasserstoffsupere  
sen. Für die Löslichkeit d  
im gaben Sie folgende Tab

Spec. Gewicht bei 7,9°	Proc Jodkalium
1,0234	1,802
1,0433	3,159
1,0668	4,628
1,0881	5,935
1,1112	7,201
1,1382	8,663
1,1637	10,036
1,1898	11,034
1,2110	11,893
1,2298	12,648

sios u. Weith sprechen sich  
d (2) aus, der in einer Lö  
in Mehrfach-Jodkalium annie  
Annahme glaubt Piffard  
sungen mit essigs. Blei Nied  
setzung  $PbJ_2$  erzeugen. I  
daß beim Zusammentreff  
ag zunächst das Jodkalium v

blei zersetzt wird. Dem Jod wird das Lösungsmittel entzogen und es scheidet sich gleichzeitig mit dem Jodblei Jod ab. Lösungsmittel entziehen den Niederschlägen (im Widerspruch mit Piffard's Angabe) nach und nach das Jod.

Die von A. Naumann bezüglich des Verhaltens von Jod zu Schwefelwasserstoff ausgeführte Untersuchung, sowie die sich hier anschließenden Beobachtungen über die Darstellung von Jodwasserstoffsäuren wurden schon S. 105 besprochen.

Verhalten des Jods zu  $H_2S$  und Darstellung von Jodwasserstoffsäure.

Nach Ferd. Vigier (1) wendet man zur Darstellung von Jodwasserstoffsäure am Besten auf 1 Th. amorphen Phosphor, 20 Th. Jod und 15 Th. Wasser an, welche Verhältnisse nahezu der Gleichung :

Jodwasserstoff.



entsprechen. Durch diesen Ueberschuß von Jod wird nach ihm die Bildung der Verbindung  $PH_3 \cdot HJ$  vermieden.

In einer Besprechung der Angaben von Lautsch (2) und Fernlund (3) über die Perjodate führt C. Rammelsberg (4) zunächst an, daß Er bei vielmaliger Darstellung des normalen Silbersalzes nie etwas anderes als die wasserfreien orangerothten Quadratoctaëder erhalten habe, während Fernlund angiebt, ein orangefarbiges normales Silbersalz mit 1 Mol. Wasser dargestellt zu haben, von dem Er sagt, daß es in hexagonalen Prismen krystallisire. Ferner zieht Rammelsberg aus einer Vergleichung der Analysen des gelben Halbperjodates den Schluß, daß es nicht, wie Fernlund angegeben, 4 Mol. Wasser, sondern nur deren 3 enthalte, entsprechend der Formel :  $Ag_4JO_9 + 3aq$ . R. bezweifelt die Selbstständigkeit der von Lautsch angegebenen Verbindung  $Ag_8J_2O_{11}$

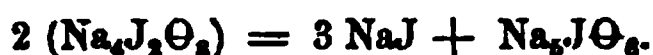
Perjodate.

(1) Bull. soc. chim. [2] XI, 125; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 412. — (2) Jahresber. f. 1867, 162. — (3) Jahresber. f. 1867, 165. — (4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 17.

l hält vielmehr die Niederschläge, die Ammoniak in er salpeters. Auflösung von überjods. Silberoxyd her- ruft, für ein Gemenge von Halb- und Fünftel-Perjodat. utsch hatte angegeben, daß Quecksilberchlorid nicht überjods. Silber reagire, während doch dadurch ein ngerothes Doppelsalz gefällt wird. Das aus  $\text{CoSO}_4$  und  $\text{J}_2\text{O}_5$  von Lautsch erhaltene gelbgrüne Kobaltsalz, welches Er die Formel  $\text{Co}_7\text{J}_4\text{O}_{21} + 18 \text{ aq.}$  giebt, hält mmelsberg für einbasisch-jods. Kobalt. Der An- ie, daß die krystallisirte Säure selbst an der Luft rascher wittere, als über Schwefelsäure und bei 200 bis 210° s Wasser und einen Theil des Sauerstoffs verliere, hält Seine eigenen Versuche (1) entgegen, nach denen Säure nicht verwittert und schon bei 130 bis 140° sich  $\text{J}_2\text{O}_5$  verwandelt. — In einer weiteren Abhandlung be- ntet C. Rammelsberg (2) über das Verhalten der s. und überjods. Salze in der Hitze und die Bildung der teren aus den Jodiden und Superoxyden. Während in er Temperatur wasserfreies jods. Kali sich glatt in uerstoff und Jodkalium spaltet, hinterläßt das jods. tron unter Ausgabe von Jod eine alkalische Masse, der h der Analyse die Zusammensetzung  $\text{Na}_6\text{J}_3\text{O}_8$  zukommt. betrachtet diese Verbindung als :  $6 \text{ NaJ} + \text{Na}_2\text{O}_3$ , er als :  $3 \text{ NaJ} + \text{NaO}$ , d. h. als eine Verbindung von lnatrium mit Natriumsuperoxyd. Die Anwesenheit dieses teren ist nach Ihm die Ursache, daß die Auflösung von en Säuren unter Jodabscheidung zersetzt wird. — Beim hitzen verwandeln sich normales überjods. Kali bei 300°, rstallisirtes normales überjods. Natron bei 300° und nor- les überjods. Silber bei 175° in jods. Salze. Normales erjods. Ammoniak zersetzt sich unter Detonation. Die

(1) Jahresber. f. 1867, 166. — (2) Ber. d. deutsch. Ges. 1869, 147; g. Ann. CXXXVII, 806; J. pr. Chem. CVII, 358; Zeitschr. Chem. 9, 373; Bull. soc. chim. [2] XII, 849.

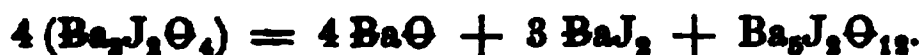
normalen überjods. Salze des Strontians und der Magnesia hinterlassen Jodmetall, ersteres unter explosionsähnlichen Erscheinungen und Bildung einer gewissen Menge von Jodat. — Schon Magnus und Ammermüller hatten beobachtet, daß beim Erhitzen von halb-überjods. Natron dieser Sauerstoff verliert und ein Rückstand von der empirischen Formel  $\text{Na}_4\text{J}_2\text{O}_3$  hinterbleibt. Dieser Glührückstand verhält sich nach der Einwirkung von Wasser wie Jodnatrium und ein fünftel-überjods. Natron :



R. glaubt, daß das Jodnatrium und die Verbindung  $\text{Na}_5\text{J}\text{O}_6$  lediglich Producte einer Umsetzung bei Gegenwart von Wasser seien, die Substanz  $\text{Na}_4\text{J}_2\text{O}_3$  aber eine Verbindung von Jodnatrium mit Natriumsuperoxyd :



Eben so hält Rammelsb. die Glühproducte des halb-überjods. Lithions und Baryums für Verbindungen von Jodid und Superoxyd und giebt dafür die Formeln :  $\text{LiJ} + 2 \text{Li}_2\text{O}_3$  und  $\text{BaJ}_2 + 4 \text{BaO}_3$ . Zur Stütze dieser Ansicht hat R. die Einwirkung des Jods auf Baryt und Baryumsuperoxyd untersucht. Da Derselbe kein reines  $\text{BaO}$  erhalten konnte, weil das Glühproduct von Baryumnitrat stets  $\text{Ba}_3\text{O}_4$  ist, so wurden die Versuche mit dieser wahrscheinlich bestimmten Verbindung  $2 \text{BaO} + \text{BaO}_2$  angestellt. Läßt man überschüssiges Jod auf  $\text{Ba}_3\text{O}_4$  in der Hitze einwirken, so erhält man eine zusammenhängende Masse, die der empirischen Formel  $\text{Ba}_5\text{J}_2\text{O}_{12}$  entspricht. Wasser entzieht Aetzbaryt und Jodbaryum und der unlösliche Rückstand hat in der That die Zusammensetzung :  $\text{Ba}_5\text{J}_2\text{O}_{12}$ , d. h.  $\text{BaJ}_2 + 4 \text{BaO}_3$ . R. giebt hierfür die Umsetzungsgleichung :



Bei Einwirkung von Jod auf Baryumsuperoxyd sind die die Einwirkung begleitenden Erscheinungen dieselben, nur hat die Schmelze die Zusammensetzung :  $\text{Ba}_5\text{J}\text{O}_6$ , zersetzt

ber bei Gegenwart von Wasser in dieselben Pro-  
nach der ähnlichen Gleichung :



Philipp (1) hat über die Bildung von Perjodaten  
tet. Nach Ihm wird bei Einwirkung von Chlor auf  
auflösung von Kaliumjodat ohne Zusatz von freiem  
außerst wenig Perjodat gebildet. Chlor wirkt auf  
mit freiem Kali versetzte Lösung von Kaliumjodat in  
Weise ein, die nicht der gewöhnlich dafür gegebenen  
ung :



icht. Es bildet sich nämlich dabei stets Kalium-  
t. Während Chlor eine Lösung neutraler Perjodate  
ändert läßt, wird Jod, mit einer Lösung von neu-  
Perjodat auf 160° erhitzt, zu Jodsäure oxydirt und  
erjodate zu Jodaten reducirt. Ueberhaupt sind bei  
Temperatur die Lösungen der Perjodate starke  
tionsmittel. Das Verhalten von Chlor und Jod  
Lösungen basischer Alkaliperjodate findet seinen  
eck in folgenden Gleichungen :



eigenthümliche Einwirkung des Jods ist scheinbar  
alle Analogie mit der des Chlors, findet jedoch ihre  
ung in der Thatsache, daß Kaliumperjodat und Jod-  
nicht neben einander bestehen können, insofern sie  
ach der Gleichung :



liumjodat umsetzen.

Pogg. Ann. CXXXVII, 319; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869,  
Zeitschr. Chem. 1869, 374; J. pr. Chem. CVII, 365; Bull. soc.  
2] XII, 350.

Fluor.  
Wasserfreie  
Fluorwasser-  
stoffsäure.

Aus der ausführlichen Abhandlung von G. Gore (1) über die Fluorwasserstoffsäure theilen wir Folgendes mit. Gore stellte reine Fluorwasserstoffsäure durch Erhitzen von Fluorwasserstofffluorkalium in einem Platinapparate dar. Bei  $15,5^{\circ}$  ist sie eine farblose, durchsichtige, sehr dünne und bewegliche Flüssigkeit von grosser Flüchtigkeit, die an der Luft stark raucht und sehr begierig Wasser absorbirt. Das spec. Gewicht der flüssigen Säure fand Gore zu 0,9879 bei  $12,78^{\circ}$  (Wasser von gleicher Temperatur = 1 gesetzt). Sie siedet bei  $+19,44^{\circ}$  und wird bei  $-34,5^{\circ}$  noch nicht fest. Die Tension ihres Dampfes ist sehr bedeutend, bei  $15,5^{\circ}$  circa 7,58 (englische) Pfunde auf den Quadratzoll. Wegen ihrer gefährlichen Eigenschaften, die gerade durch den letzten Umstand noch vermehrt werden, erfordert sie Vorsicht bei ihrer Behandlung. Aus verschiedenen Versuchen zieht Gore den Schluss, daß die Flusssäure keinen Sauerstoff enthalte, namentlich: 1) weil das saure Fluorkalium, wenn es in geschmolzenem Zustande mit Platinelectroden der Electrolyse unterworfen wird, an der Cathode eine grosse Menge von nicht entzündbarem Gas, aber an der Anode gar kein Gas entwickelt, obgleich Oxyde bei der Electrolyse vor den Fluoriden zersetzt werden; 2) weil bei der Electrolyse der Säure mit Platinelectroden kein Ozongeruch auftritt, während die wasserhaltige Säure von verschiedener Stärke diesen Geruch sehr stark entwickelt, und 3) weil die Säure, welche Gore durch Erhitzen von reinem Fluorsilber in trockenem Wasserstoff erhielt, dieselben Eigenschaften, wie die Säure aus dem Doppelsalz besafs. Glas wird von

(1) Lond. R. Soc. Proc. XVII, 256; Chem. News XIX, 74; Chem. Soc. J. [2] VII, 368; Phil. Mag. [4] XXXVII, 470; J. pr. Chem. CVI, 437 und CVIII, 220 mit Abbildung der Apparate; Zeitschr. Chem. 1869, 321; Bull. soc. chim. [2] XII, 229; in kurz. Ausz. Ann. Chem. Pharm. (LI, 128; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 62; Dingl. pol. J. CXCI, 259.

einen, namentlich ganz wasserfreien Säure nicht im  
 gsten angegriffen. Metalloide, edle Metalle und selbst  
 bildende Metalle wirken in feinertheiltem Zustande  
 ) bis 20°) nicht ein. Natrium und Kalium zeigen  
 si dasselbe Verhalten wie zu Wasser. Oxyde ver-  
 n sich unter lebhafter Reaction mit der Säure, Super-  
 sind ohne Einwirkung. Einige Nitrate werden nicht  
 rriffen, andere (von Blei, Baryum und Kalium) wer-  
 zersetzt. Fluoride bleiben im Allgemeinen unverän-  
 nur die von Ammonium, Rubidium und Kalium ver-  
 n sich mit der Säure unter starker Einwirkung.  
 Chloride blieben unangegriffen, während Phosphor-  
 chlorid, Antimon- und Titanchlorid ebenso wie die  
 ide der Alkalien und alkalischen Erden unter Auf-  
 en zerlegt wurden. Ebenso verhielten sich die Bromide  
 Iodide. Carbonate werden alle zerlegt. Chlors. Kali  
 Natron entwickeln Chlorsäure, broms. Kali Brom.  
 die bors. Alkalien werden heftig angegriffen und die  
 lfluoralkalien lösen sich unter Aufbrausen. Von den  
 sfelverbindungen wurden nur die der Alkalien und  
 schen Erden unter Schwefelwasserstoffentwicklung  
 zt. Die sauren Alkalichromate wurden energisch zu  
 then Flüssigkeiten gelöst und entwickelten Dämpfe  
 hromfluorid. Cyankalium gab unter heftiger Einwir-  
 Blausäure ab. Organische Körper verkohlten mei-  
 , Terpentinöl gab unter explosionsartiger Reaction  
 rothe Flüssigkeit, Paraffin blieb unverändert. Die  
 che Fluorwasserstoffsäure reinigt G o r e in der Weise,  
 Er zunächst Schwefelwasserstoff einleitet, dann die  
 ndene Schwefelsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure  
 ohlens. Kali sättigt, von dem entstandenen Nieder-  
 g decantirt, den Schwefelwasserstoff mit kohlena.  
 r wegnimmt und schliesslich die filtrirte Säure aus  
 Bleiretorte mit Platinrohr destillirt und rectificirt.  
 geringe Menge Flusssäure erniedrigt den Gefrierpunkt  
 Wassers ganz erheblich. Wird die wässerige Säure



mit Platinelectroden der Electrolyse unterworfen, so entwickelt sich Ozon; nur wenn sie concentrirt ist, wird das Platin an der Anode angegriffen.

J. Nicklès hatte früher gefunden, daß Fluoralkalien die Reactionen von Eisenoxydsalzen mit Gerbsäuren, Blutlaugensalz und Sulfocyankalium verhindern. Nach Nicklès' Versuchen (1) verschwindet die grüne Farbe, mit der sich Mangansuperchlorid in Aether löst, auf Zusatz von Fluoralkalien unter Bildung der Verbindung :  $2 \text{KFl} + \text{MnFl}_2$ . Fügt man zu einer Lösung von Mangansuperchlorid Sulfocyanammonium, so bildet sich eine schön rothe, in Aether lösliche Verbindung, die durch Fluoralkalien entfärbt wird. Chlorkalk wird durch Sulfocyanammonium geröthet und geht diese Farbe durch Aether in Blau über, verschwindet aber auf Zusatz von Fluorkalium. Manganchlorür giebt keine solche Reaction mit Sulfocyanammonium. Molybdänsäure, in Salzsäure gelöst, färbt sich auf Zusatz von Sulfocyanammonium roth; Wolframsäure ähnlich; Chromsäure giebt mit Sulfocyanammonium ein braunes Product. Aether nimmt diese färbenden Verbindungen auf, wird aber auf Zusatz von Fluorkalium entfärbt.

Fluor-  
alkalien.

F. C. Calvert (2) mischt zur Darstellung von Stickstoffgas eine Lösung von unterchlorigs. Kalk mit schwefels. Ammoniak (3). Der Stickstoff entwickelt sich schon in der Kälte, gegen Ende der Reaction erwärmt man gelinde. So gaben 200 CC. einer Chlorkalklösung, die 5,14 Grm. unterchlorige Säure enthielten, mit 1,146 Grm. bei  $220^\circ$

Stickstoff.  
Darstellung  
von Stick-  
stoff.

(1) J. pharm. [4] IX, 273; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 401. — (2) Compt. rend. LXIX, 706; Zeitschr. Chem. 1869, 731; J. pr. Chem. CVIII, 317. — (3) Uebrigens ist die Thatsache des Zerfalls des unterchlorig. Ammoniaks unter Ausgabe von Stickstoff schon früher von Wöhler u. A. hervorgehoben und zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffs in Anwendung gebracht worden. Vgl. besonders Jahresber. f. 1857, 610; f. 1860, 631; f. 1861, 143.



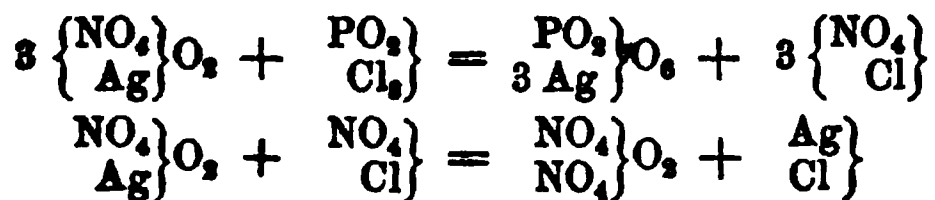
trocknete Substanz liefert beim Erhitzen das 27 fache ihres Volums an Gas, dessen Analyse zeigte, daß es Wasserstoff und Stickstoff enthält.

Chabrier (1) fand im Regenwasser 0,001425 und 0,00171 Grm. salpetriger Säure im Liter. In 1 Kilogrm. salpeterhaltiger Erde fand Chabrier 0,09 bis 0,10 Grm. salpetrige Säure.

Gehalt des  
Regenwassers  
und einer sal-  
peterhaltigen  
Erde an salpe-  
triger Säure.

Zur Darstellung von *Salpetersäureanhydrid* bereiteten Odet und Vignon (2) zunächst mittelst Phosphoroxchlorid und salpeters. Blei oder besser Silber die Verbindung  $\text{NO}_2\text{Cl}$ . Odet und Vignon beschreiben sie als eine wenig gelb gefärbte Flüssigkeit, die bei  $+15^\circ$  siedet, bei  $-31^\circ$  noch nicht fest wird und mit Wasser in Salpetersäure und Salzsäure zerfällt. Bei Einwirkung dieser Verbindung auf salpeters. Silber entsteht Salpetersäureanhydrid, dessen Eigenschaften Sie ganz übereinstimmend mit der von Sainte-Claire Deville gegebenen Beschreibung fanden. Beide Reactionen verlaufen nach den Gleichungen :

Salpetersäure-  
anhydrid.



C. Schultz (3) hat Beobachtungen über die Löslichkeit der Nitate in Salpetersäure, sowie eine darauf gegründete Trennung von Kali- und Natronsalpeter mitgetheilt. Schultz giebt für die Löslichkeit einiger Nitate in Salpetersäure folgende Tabelle :

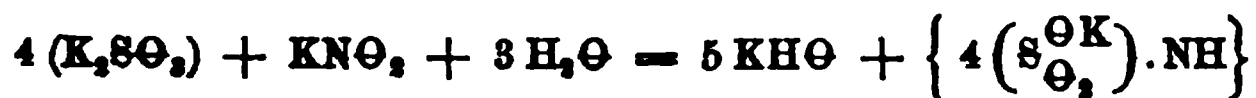
Löslichkeit  
der Nitate in  
Salpetersäure  
und Tren-  
nung von  
Kali- und Na-  
tronsalpeter.

1 Theil Salz erfordert zur Lösung :			
Salpetersäurehydrat :		wässrige Salpetersäure : $2\text{HNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	
	$\text{HNO}_3$	(bei $20^\circ$ )	(bei $123^\circ$ )
$\text{KNO}_3$	1,4 Th.	3,8 Th.	1 Th.
$\text{NaNO}_3$	66 "	32 "	4 "
$\text{LiNO}_3$	200 "	— "	— "
$\text{AgNO}_3$	500 "	30 "	6 "

(1) Compt. rend. LXVIII, 540; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 316. — (2) Compt. rend. LXIX, 1142; im Ausz. J. pr. Chem. CVIII, 313; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 714. — (3) Zeitschr. Chem. 1869, 531.



ein Salz und zwar *tetrasulfammons. Kali* erhalten wird. Sulfammon-  
säuren.  
Die Umsetzung verläuft nach folgender Gleichung :



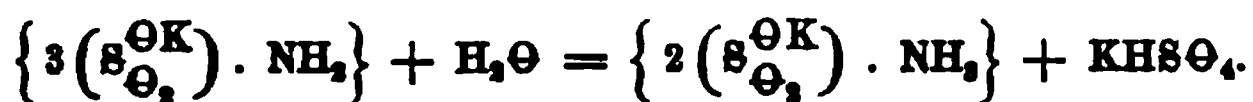
Die Bedingungen einer glatten Reaction sind : bedeutendes Uebergewicht des schwefl. Kali's, etwas concentrirte Lösungen und Anwendung kleiner Mengen. Letzteres geschieht, um eine zu hohe, hierbei auftretende Erwärmung, die bis zu 80° steigen kann, zu vermeiden. Zur Darstellung des tetrasulfammons. Kali's werden am Besten 100 Grm. Aetzkali in 200 bis 250 CC. Wasser gelöst, mit schwefliger Säure neutralisirt und diese Lösung mit einer solchen von 25 Grm. salpetrigs. Kali in 100 CC. Wasser vermischt. Die Ausscheidung beginnt nach 2 bis 3 Minuten und erstarrt zuletzt Alles zu einem Krystallbrei. Noch ehe aber diese Ausscheidung vollendet ist, werden die Krystalle von der alkalischen Mutterlauge getrennt, zwischen Fliesspapier gepresst, keinesfalls aber mit Wasser abgewaschen. Die so erhaltenen Krystalle entsprechen, über Schwefelsäure getrocknet, der Formel :  $4(\text{S}_{\text{O}_4}^{\text{OK}})\cdot\text{NH} + 3\text{H}_2\text{O}$  und verlieren diese 3 Mol. Krystallwasser beim Erhitzen auf 120°. Das tetrasulfammons. Kali ist ein sehr wenig beständiger Körper, der selbst in trockenem Zustande schon am zweiten Tage nach der Darstellung in Zersetzung begriffen ist. Reines Wasser zersetzt es schon innerhalb weniger Minuten unter Annahme einer sauren Reaction. In verdünnter Kalilauge ist das Salz noch am längsten haltbar, aber auch hier genügt bloße Erwärmung nicht einmal bis zum Kochen, um eine rasche Zersetzung zu bedingen. Säuren greifen das Salz noch energischer an, aber erst ein lang anhaltendes Kochen mit verdünnten Säuren oder Erwärmen mit concentrirten bedingen ein vollständiges Zerfallen des Salzes in der Art, daß dabei nur Schwefelsäure auftritt und keine andere Schwefelstickstoffverbindung resultirt; in keinem Falle aber entsteht dabei

Sauerstoffverbindung des Stickstoffs, sondern f entweicht als Ammoniak. In ähnlicher Weise raschen Erhitzen des wasserhaltigen Salzes eine Zersetzung, bei welcher schwefels. Kali zurückgetrocknete wasserfreie Salz dagegen giebt n über 200° neben schwefels. Ammoniak Stick-schweflige Säure aus, während schwefels. Kali trockener Destillation mit Natronkalk entweicht ff in Form von Ammoniak. — Beim freiwilli- des trockenen sulfammons. Kali's, bei län- ung desselben mit Wasser, sowie beim Kochen er Kalilauge bildet sich unter Aufnahme von Abspaltung von saurem schwefels. Kali eine elstickstoffverbindung das *trisulfammons. Kali*:



e Methode zu seiner Gewinnung in größerem steht darin, schwefligs. und salpetrigs. Kali en gegebenen Verhältnissen zu mischen und ner halben Stunde das Ganze im Wasserbade . Entweder löst sich hierbei das schon Aus- wieder auf, oder andernfalls wird durch Zu- ig Wasser eine klare Lösung erhalten, aus der Erkalten das Salz sich mit 2 Mol. Krystall- heidet. Es kann aus kochender Kalilauge rt werden und wird so in 2 bis 3 Linien lan- nthalten. Claus und Koch betrachten diese als identisch mit der von Fremy unter dem mmons. Kali beschriebenen. Kaltes Wasser ieulfammons. Kali nicht auf, bis zu 40° er- es; darüber hinaus erhitzt tritt Zersetzung ein. ie Salz liefert beim Erhitzen schwefels. Kali, e, schweflige Säure und schwefels. Ammoniak, pur einer Sauerstoffverbindung des Stickstoffs. Schwefelsäure und eben so Salpetersäure wir- Kälte nur langsam ein, beim Erhitzen lösen

sie es ohne Gasentwicklung unter Bildung von schwefel-<sup>Sulfammon-  
säuren.</sup>saurem Kali und schwefels. Ammoniak. Eine Lösung des Salzes in Wasser von 30 bis 40° giebt von Metallsalzen nur mit basisch-essigs. Bleioxyd einen weissen dicken Niederschlag von nicht constanter Zusammensetzung. Die von Fremy mittelst Chlorbaryum erhaltene krystallinische Barytverbindung konnte mit reinem Salz nicht erhalten werden, selbst nicht durch Zusatz von Aetzbarytlösung. — Es wurde schon erwähnt, dafs eine Lösung von trisulfammons. Kali in Wasser über 40° erwärmt, Zersetzung erleidet. Kocht man eine Lösung dieses Salzes, oder besser eine, die man etwas angesäuert, so geht es unter Aufnahme von Wasser und Abspaltung von saurem schwefels. Kali in *disulfammons. Kali* über. Man hat :



Es ist dies das von Fremy als sulfamidins. Kali beschriebene Salz. Das disulfammons. Kali krystallisirt wasserfrei aus der heissen Lösung in dem Augit gleichenden Krystallen, die ohne Veränderung zu erleiden auf 150° erhitzt werden können. Auf 200° erhitzt spalten sie sich gerade auf in schweflige Säure, Ammoniak und schwefels. Kali. Dieses Salz kann aus heissem Wasser umkrystallisirt werden, doch wird es durch anhaltendes Kochen allmählig, namentlich nach Zusatz von Salzsäure, zersetzt. In gleichem Sinne wirkt auch saures schwefels. Kali, weshalb bei seiner Darstellung ein zu langes Erhitzen zu vermeiden ist. Concentrirte Säuren verändern es in der Kälte nicht, lösen es aber beim Erhitzen ohne Gasentwicklung zu schwefels. Kali und schwefels. Ammoniak. Bleizuckerlösung fällt aus der concentrirten heissen Lösung einen weissen Niederschlag, Bleiessig auch aus verdünnterer. Beide Niederschläge sind in Salpetersäure löslich. Mit Chlorbaryum tritt keine Umsetzung ein, vermischt man jedoch heiss gesättigte Lösungen beider Salze, so krystallisirt das disulfammons. Kali zuerst und zwar merkwürdi-

as, die jedoch beim Umkrystallisieren charakteristischen, dem Augit ähnlichen Kristalle bilden.

. Hein (1) ist es gelungen, durch scirendem Wasserstoff zu reinem zu erhalten :



in, daß man Stickoxyd durch eine lzsäure leitet, die erhaltene Flüssigkeit von Zinn befreit, das Filtrat mit kaltem Alkohol wäscht. Der mit kochendem Alkohol behandelt, loid abgeschieden und mit wasserine salzsaure Hydroxylamin ausgefällt. Sowohl Krystallform als auch Eigenschaften stimmten mit dem von W. Körper überein.

ommt in einer Untersuchung über moniak auf Phosphor zu Resultat mit den von Blondlot (4) gegebenen. Doch hat Comaille das Prozeßmonatlicher Einwirkung von Gewicht 0,971 (7 pC.  $\text{NH}_3$ ) auf führt und giebt ihm zufolge der . Beim Kochen dieser Substanz sich kein Gas, aber ein weißlicher, lizierende Wasser ist alkalisch, während schwach sauer reagiert. Beim re löst sich der Phosphor unter

Abth.) LX, 808; im Ann. J. pr. Chem. em. Ges. 1869, 613 und 671. — (2) Jahrb. 672. — (3) Compt. rend. LXVIII, 263; r. Chem. 1869, 158; J. pr. Chem. CVIII, . — (4) Jahresber. f. 1868, 186.



Ansecheidung von Schwefel und Bildung von Phosphor-  
trisulfür. Gewöhnliche Salpetersäure wirkt schon in der  
Kälte lebhaft ein, was diesen Körper von gewöhnlichem  
Phosphor und Phosphorstickstoff unterscheidet. Auch ent-  
zündet er sich hierbei nicht wie die Verbindung  $P_2H$ .  
Aus Kupfervitriol scheidet er Phosphorkupfer aus, aber  
nicht Metall, wie dies bei Phosphor und  $P_2H$  der Fall ist.  
Mit Kaliumchlorat zusammengerieben entsteht heftige Ex-  
plosion. Da er durch concentrirte Kalilauge namentlich  
beim Erwärmen unter Ausgabe von Wasserstoff zersetzt  
wird, so unterscheidet ihn diese Reaction von dem von  
Flückinger (1) beschriebenen Körper. Beim Erhitzen  
mit frisch geglühtem Baryt entwickelte sich kein Ammoniak.

Einwirkung  
des Ammo-  
niaks auf  
Phosphor.

H. Schwarz (2) empfiehlt Phosphorzink als Aus-  
gangspunkt zur Darstellung von Phosphorwasserstoff.  
Zinkstaub mit amorphem Phosphor gemengt wird schwach  
erhitzt und nach erfolgter Vereinigung des Phosphorzinks  
in einer Atmosphäre von Wasserstoff oder Leuchtgas er-  
kalten lassen. Bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure,  
Salzsäure oder kochender Kalilauge entwickelt sich dann  
nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, nur bei  
Anwendung von stärkerer erwärmter Schwefelsäure ent-  
zündet sich das Gas von selbst.

R. Mahn (3) hat einige Verbindungen bezüglich ihres  
Verhaltens zu Phosphorwasserstoffgas untersucht. Mahn  
fand die von H. Rose (4) über die Einwirkung von Phos-  
phorwasserstoffgas auf Phosphorchlorür und -chlorid ge-  
wonnenen Resultate bestätigt. Die Umsetzung zwischen  
Antimonchlorid und Phosphorwasserstoffgas verlief nach  
der Gleichung :

Einwirkung  
von Phos-  
phorwasser-  
stoff auf  $PCl_3$ ,  
 $PCl_3$ ,  $SbCl_5$ ,  
 $SbCl_3$  u.  
 $SnCl_2$ .



(1) Jahresber. f. 1863, 173. — (2) Dingl. pol. J. CXCI, 396. —  
(3) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. V, 158; Zeitschr. Chem.  
1869, 729. — (4) Pogg. Ann. XXIV, 307.



phoroxychlorid zwar die von H. Schiff (1) beschriebenen

Verbindungen :  $P\Theta \begin{Bmatrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \\ \text{NH}_2 \end{Bmatrix}$  und  $PO \begin{Bmatrix} \text{Cl} \\ \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{Bmatrix}$  erhalten habe,

daß es Ihm aber nicht habe gelingen können, nach der

Angabe Schiff's die Verbindung  $PO \begin{Bmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{Bmatrix}$  darzustellen,

eben so wenig wie es gelänge, die beiden erst erwähnten Verbindungen von dem gebildeten Salmiak zu trennen. Er fand bestätigt, daß diese Verbindungen beim Erhitzen zersetzt werden, indem die von Gerhardt unpassend als Biphosphamid bezeichnete Verbindung  $P\Theta.N$  zurückbleibt, für die Er den Namen Phosponitryl vorschlägt. — Diese Angaben von Gladstone haben H. Schiff (2) veranlaßt, nochmals (3) die Bedingungen hervorzuheben, unter denen Er die Einwirkung von Ammoniak auf Phosphoroxychlorid sich vollziehen ließ. Leitet man nach Ihm *vollkommen trockenes* Ammoniak zu Phosphoroxychlorid, so tritt schon von selbst starke Erwärmung ein und man muß den Zutritt des Gases in der Art mäßigen, daß die Erhitzung nicht zu weit gehe. Uebrigens gelingt es in dieser Weise in der That nicht, alles Chlor zu eliminiren. Man muß die Masse mehrmals zerstoßen, von Neuem, zuletzt unter Erwärmung mit Ammoniak behandeln und sie endlich noch einige Zeit gepulvert in einem mit Ammoniak gefüllten Gefäße unter öfterem Umschütteln stehen lassen. Es gelingt dann aber auch, das Chlor *vollständig* in Salmiak zu verwandeln und letzterer läßt sich von dem Triamid ohne Schwierigkeiten durch Wasser trennen; denn das Amid wird weder durch kochendes Wasser, noch durch verdünnte Säuren angegriffen. Das so erhaltene Triamid zeigte sich vollkommen frei von Chlor.

(1) Jahresber. f. 1857, 98. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 609. —

(3) Jahresber. f. 1857, 98.

Inorg

die  
and  
orsä  
cher  
cläse  
as  
säur

$\text{Fe}_2$

ndu  
selic  
eine  
Pla  
lie  
iam  
ie k  
lgen  
mm

$\text{H}_4 =$

pyr  
gra  
selb  
ntlic

+ 2

prop  
Me  
ann  
erh  
 $\text{N}_4\text{H}$   
Mol.  
leng

ten 1

L. Henry (1) fand, daß Schwefel sich mit Phosphorchlorür, einige Stunden auf 130° im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, direct zu Phosphorsulfochlorid  $\text{PSCl}_2$  vereinigt. Henry fand den Siedepunkt desselben zwischen 125 und 128°.

Chevrier (2) hat über einige Eigenschaften des Phosphorsulfochlorids berichtet. Er fand den Siedepunkt bei 750<sup>mm</sup> zu 124,5°; spec. Gew. 1,636 bei 20°; Dampfdichte = 5,9 (berechnet 5,85); Brechungsindex für die gelbe Natriumlinie = 1,5593. Die Einwirkung des Chlors entspricht der Gleichung :



Metalle wirken in der Kälte nicht ein, beim Siedepunkt des Phosphorsulfochlorids nur Quecksilber unter Bildung von Quecksilberchlorid, Schwefel und wahrscheinlich auch Phosphorquecksilber. Kalium und Natrium im geschmolzenen Zustande zersetzen es, ersteres unter explosionsartigen Erscheinungen. Es bildet sich hierbei Chlor, Phosphormetall und ein Sublimat von Schwefel. Von wasserfreien Metalloxyden wirkt nur Quecksilber- und Silberoxyd ein, indem sich Chlormetall und sulfoxyphosphorigs. Salz bildet. Concentrirte Salpetersäure greift es schon in der Kälte an und verwandelt es in Phosphorsäure, Salzsäure und Schwefelsäure. Bei Einwirkung von übermangans. Kali scheidet sich Mangansuperoxyd aus, während Chlorkalium und sulfophosphors. Kali in Lösung gehen. Essigs. Natron wird unter heftiger Reaction zersetzt, doch hat Chevrier das hierbei auftretende Product nicht näher untersucht.

M. Darmstadt (3) hat gefunden, daß Stickstoffbor leicht erhalten wird, wenn 1 Theil geschmolzener, sehr

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 638. — (2) Compt. rend. LXVIII, 1174; Zeitschr. Chem. 1869, 442; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 282. — (3) Ann. Chem. Pharm. CLI, 255; Bull. soc. chim. [2] XII, 348.

fein gepulverter Borsäure mit  $1\frac{1}{4}$  bis 2 Thl im bedeckten Porcellantiegel, zuletzt bis 2 hen, erhitzt wird. Die entstandene leichte, Masse wird mit heißem Wasser ausgewaschen einige Tropfen Salzsäure zumischt, was nach der Zersetzung des Stickstoffbors erleichtert. Aus dem Stickstoffbor BN stets einige Procent barer Borsäure beigemischt bleiben und bei mäßiger Glühhitze in trockenem Chloroform überführt wird, daß es aber dabei die Eigenschaft einer Flamme zu leuchten, im höchsten Grade behält. Bei weiterem Erhitzen in Chlorgas Bildung von Chlorbor zersetzt. Joddampf und Wasserstoffgas, waren ohne Wirkung.

Berthelot (1) hat in mehreren Abhandlungen die Immediateanalyse der Kohlenstoffarten untersucht. Berthelot begründet die Unterscheidung des graphitartigen und amorphen Kohle auf das Verhalten bei der Oxydation in gelinder Wärme. Die untersuchende Kohle wird fein gepulvert mit einem Gewicht gepulvertem chlors. Kali gemengt und mit der Salpetersäure zu einem steifen Brei zusammengebracht, überläßt darauf das Ganze einige Stunden erwärmt schließlich 3 oder 4 Tage ununterbrochen bis  $60^{\circ}$ ; darauf verdünnt man mit Wasser und trennt durch Decantation aus. Diamant wird unter diesen Umständen nicht merklich angegriffen. Die verschiedenen Kohlenarten, wirklichem Graphit gehen dabei in Graphit über, deren Eigenschaften beträchtlich, je nach

(1) Compt. rend. LXVIII, 183, 269, 331, 392  
chim. [2] XII, 4; Instit. 1869, 57; Zeitschr. Chem.  
pol. J. CXIII, 154; Ber. d. deutsch. chem. Ges.  
(2) Diesen Namen zieht Berthelot der Bezeichnung  
vor, da diese Verbindungen keine Salze bilden.

angewandten Materials, variiren. Alle sind jedoch einerseits durch ihre Unlöslichkeit, anderseits dadurch charakterisirt, daß sie sich beim Erhitzen heftig und unter Entzündung zersetzen. Die amorphe Kohle wird dabei vollständig in gelblichbraune, in Wasser lösliche Humussäuren verwandelt, deren Eigenschaften ebenfalls je nach den Kohlen, aus denen sie entstanden, variiren. Gewöhnlich ist es nöthig, die Behandlung mit chlors. Kali und Salpetersäure 4, 5- oder 6mal oder häufiger zu wiederholen, wenn man die amorphe Kohle ganz in Lösung bringen oder die Graphite ganz in Graphitoxyd verwandeln will. Auf diese Weise gelingt es nicht nur nicht zu erkennen, in welche Gruppe eine fragliche Kohlenstoffsorte gehört, sondern auch in einem Gemenge Diamant, graphitartige und amorphe Kohle zu unterscheiden. Berthelot unterscheidet drei verschiedene Graphitsorten: 1) natürlichen Graphit; 2) Graphit des Gusseisens; 3) electrischen Graphit, welcher bei der Umwandlung verschiedener Kohlenstoffarten durch den electrischen Flammenbogen entsteht. Diese drei Graphite unterscheiden sich dadurch, daß jeder ein besonderes Graphitoxyd, Hydrographitoxyd und Pyrographitoxyd bildet. Die Verbindungen, die Berthelot Hydrographitoxyd nennt, entstehen bei mehrstündigem Erhitzen der Graphitoxyd mit Jodwasserstoffsäure auf  $280^{\circ}$ , die Pyrographitoxyd werden durch vorsichtiges Erhitzen der Graphitoxyd erhalten. Bei der Untersuchung einer großen Anzahl von Kohlenarten der verschiedensten Entstehungsweisen kam Berthelot zu dem Resultat, daß die folgenden Kohlen in die Gruppe der amorphen gehören: Coaks\*, sogenannte metallische Kohle, welche sich beim Durchleiten von Kohlenwasserstoffen durch ein glühendes Rohr bildet, Gas- kohle, Anthracit, Ruß\*, Thierkohle, Kohle aus einem zu Orgueil gefallenen Meteorstein, die durch den electrischen Funken\* oder durch Einwirkung von Chlor aus Sumpfgas abgeschiedene Kohle, diejenige Kohle\*, welche beim Durchleiten von  $\text{GCl}_4$  durch ein glühendes Rohr entsteht

oh diejenige, die der electriche Funken aus Cyan-  
eidet. Die mit \* bezeichneten enthalten Spuren  
hit. Als ein Gemenge von amorpher Kohle mit  
rkannte Berthelot die folgenden Kohlensorten:  
Einwirkung von Phosphor auf kohlen. Natron  
ie, die durch Erhitzen von Jodäthyl in einer roth-  
i Röhre abgeschiedene und die beim Erhitzen  
efelkohlenstoff erhaltene. Entzündet man Gas-  
säuerstoff und löscht in Wasser ab, so hat sich  
e Menge Graphit gebildet, der auch überhaupt  
ständiger Verbrennung entsteht, weshalb Coaks  
geringe Mengen davon enthalten. Berthelot  
idet noch eine weitere Kohlensorte, die sich beim  
von Benzol, Naphtalin u. s. w. mit zur Sättigung  
nder Menge von Jodwasserstoffsäure bildet, und  
enzolkohle nennt. Sie bildet bei der Oxydation  
indung, welche den Graphitoxiden nahe steht,  
von verschieden ist.

vrier (1) schlägt zur Bereitung von vollständig  
Kohlenoxyd die Combination zweier bekannten  
en vor. Er empfiehlt, das durch Zersetzung von  
mittelst Schwefelsäure erhaltene Gasgemenge  
nsäure und Kohlenoxyd durch eine rothglühende,  
en gefüllte Röhre zu leiten und dann durch Kali-  
d Kalkwasser die letzten Spuren von  $\text{CO}_2$  zu

stein (2) bestätigte die schon früher von Ber-  
3) entdeckte Thatsache, daß Schwefelkohlenstoff  
her Temperatur theilweise in seine Bestandtheile  
daß aber diese Zersetzung bei Gegenwart von

npt. rend. LXIX, 138; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 606.  
r. Chem. CVI, 316; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 512;  
r. 1869, 383; Bull. soc. chim. [2] XII, 346; Dingl. pol. J.  
n. — (3) Jahresber. f. 1868, 161.



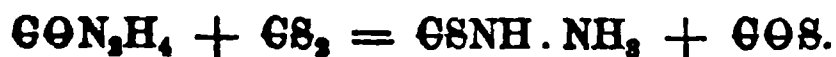
Kohle auf ein Minimum reducirt wird. Daraus ergibt sich, daß bei der Darstellung des Schwefelkohlenstoffs der ganze Apparat mit Kohle gefüllt sein muß.

Th. Sidot (1) studirte den Einfluß, welchen die Temperatur auf die Gewinnung an Schwefelkohlenstoff äußert, und fand, daß bei Anwendung von Rothglühhitze die größte Ausbeute erzielt werde. Auch er constatirte die zersetzende Wirkung der Hitze auf  $\text{CS}_2$ . Zur Reinigung des rohen Products von Schwefel und dem Körper, der die Ursache des üblen Geruchs ist, empfiehlt er, mit Quecksilber so lange zu digeriren, bis dessen metallisch glänzende Oberfläche nicht mehr getrübt wird.—Zu gleichem Zwecke empfiehlt S. Cloëz (2) den Schwefelkohlenstoff mit  $\frac{1}{2}$  pC. fein gepulvertem Quecksilberchlorid 24 Stunden lang in Berührung zu lassen, die abgegossene Flüssigkeit mit 0,02 des Gewichts geruchlosem Fett zu versetzen und dann bei gelinder Wärme aus einem Wasserbade zu destilliren.

Darstellung  
und Reini-  
gung von  
Schwefelkoh-  
lenstoff.

Mehrere Forscher haben interessante Beobachtungen über Bildung von *Kohlenoxysulfid* mitgetheilt. Wird Harnstoff mit Schwefelkohlenstoff in zugeschmolzenen Röhren auf  $110^\circ$  erhitzt, so tritt nach A. Ladenburg (3) eine Umsetzung ein, die der folgenden Gleichung entspricht:

Kohlenoxy-  
sulfid.



Gleichzeitig entsteht dabei etwas Schwefelwasserstoff. In ähnlicher Weise verlief die Reaction bei mehrstündigem Erhitzen von Oxamid mit Schwefelkohlenstoff auf  $180^\circ$  und schließlich auf  $200^\circ$ . Es entstand dabei neben einer geringen Menge von Schwefelwasserstoff hauptsächlich Kohlenoxysulfid, Sulfocyanammo-

(1) Compt. rend. LXIX, 1303. — (2) Compt. rend. LXIX, 1356. —  
(3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1868, 273; daselbst 1869, 30, 53, 271;  
Zeitschr. Chem. 1869, 253, 345; Bull. soc. chim. [2] XII, 254.

## Unorganische Cl

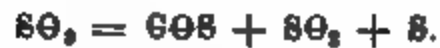
rd, so daß c  
den kann :



; Schwefelkohlenstoff auf 200° erhitzte, doch fand erst beim Erhitzen auf 210° icklung statt und noch höher erhitzt lirtten die Röhren. Die gasförmigen felwasserstoff, Kohlenoxysulfid, Kohlen- ein weder durch Baryt noch Kupfer- s Gas; der feste Rückstand enthielt Vielleicht giebt die folgende Gleichung von der Reaction :



wasserstoff wären dann als Zersetzungs- vanammoniums aufzufassen; statt des ntweicht vielleicht Wasserstoff, da im Materie zurückbleibt. — Ferner theilt laß Kohlenoxysulfid auch beim Erhitzen f 300° auftritt. Das Gas besteht jedoch efelwasserstoff und verläuft die Reaction ch eine Gleichung wiederzugebenden lenry E. Armstrong (1) tritt bei schwefelkohlenstoff auf Schwefelsäure- Wärme eine regelmäßige Gasentwick- ulfid und schwefliger Säure ein, indem bt. Für diese Reaction giebt Arm- ng :



A. Cranston (2) beobachteten die oxysulfid, als Sie Chlorschwefelsäure stoff im zugeschmolzenen Rohre au

100° erhitzten. Die Producte sind auſſer Kohlenoxysulfid <sup>Kohlenoxy-  
sulfid.</sup> Salzsäure, Schwefel und ſchweflige Säure. Die Umſetzung verläuft demnach im Sinne der folgenden Gleichung :



Als A. W. Hofmann (1) das Kohlenoxysulfid auf ein dem Schwefelkohlenstoff analoges Verhalten zu Triäthylphosphin prüfte, überzeugte Er ſich, daſſ dieses Gas nicht auf Triäthylphosphin reagirt, daſſ aber das von Than (2) angegebene Verfahren Kohlenoxysulfid von Schwefelkohlenstoff zu befreien, nicht ausreicht, die letzten Spuren dieſes Körpers wegzunehmen. Er empfiehlt deſhalb zu dieſem Zwecke, das Gas durch eine lange Röhre zu leiten, in der ſich mit ätheriſcher Löſung von Triäthylphosphin getränkte Baumwolle befindet.

A. Emmerling und B. Lengyel (3) fanden die intereſſante Thatſache, daſſ Phosgengas ſich verhältniß- <sup>Flüſſiges  
Phosgen und  
Bildungs-  
weiſe von  
Phosgengas.</sup> mäßig leicht ſchon bei 0° oder beſſer in einer Kältemiſchung aus Kochſalz und Eis verdichtet. Das flüſſige Phosgen iſt eine wasserhelle, ſehr leicht bewegliche Flüssigkeit, deren Dämpfe den bekannten erſtickenden Geruch des Gases in hohem Grade zeigen. In Waſſer ſinkt es als ölartige Tropfen zu Boden und zersetzt ſich allmähig unter Entwicklung von Kohlensäurebläschen. Es ſiedet bei 8°,2 (corrigirt). Das ſpec. Gewicht der Flüssigkeit ergab ſich bei 0° = 1,432, bei 18°,6 = 1,392, bezogen auf Waſſer von 4°. Die Dampfdichte des Phosgengases wurde zu 3,505 gefunden (berechnet 3,420). Zur Darſtellung des flüſſigen Phosgens benutzten Emmerling und Lengyel die von Wilm und Wiſching (4) angegebene

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 74; Zeitschr. Chem. 1869, 245; Chem. Centr. 1869, 206; Bull. soc. chim. [2] XII, 255. —

(2) Jahresber. f. 1867, 155. — (3) Ann. Chem. Pharm. Supplementbd. VII, 101; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 546. — (4) Jahresber. f. 1868, 175.

Methode, jedoch mit der Modification, daß Sie das Chlor im Ueberschuß sein ließen und diesen dann wieder mittelst Antimon entfernten. Sie fanden, daß ein an Phosgen reiches Gas bei der Oxydation des Chloroforms mittelst saurem chroms. Kali und Schwefelsäure erhalten werde und geben für diese Bildung die folgende Gleichung :



Das Chlor kann zwar leicht mittelst Antimon entfernt werden, allein die beigemengte gleichzeitig gebildete Kohlensäure sowie nicht zu entfernender Chloroformdampf empfehlen es nicht zur Darstellung des flüssigen Phosgens. Beim Durchleiten von Chlor und Kohlenoxysulfid durch ein mit Porcellanstückchen aufgefülltes, zur Rothgluth erhitztes Rohr bildet sich neben Kohlenoxyd und Chlorschwefel  $\text{SCl}_2$  eine geringe Menge von Phosgen. Eben so beim Ueberleiten von Kohlenoxysulfid über erhitztes Kupferchlorid und kochendes Antimonchlorid. Kochendes Zinnchlorid war ohne Wirkung.

Durch Erhitzen von „Einfach-Chlorkohlenstoff“ mit condensirter Untersalpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 110 bis 120° erhielt H. Kolbe (1) Dinitrokohlenstoff (Dinitroperchloräthylen)  $\text{C}_2\text{Cl}_4(\text{NO}_2)_2$ , als eine dem festen Chlorkohlenstoff ähnlich krystallisirende Verbindung von ziemlich starkem Chlorpikringeruch. Der Dinitrokohlenstoff ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether und heissem Alkohol, läßt sich nicht schmelzen und zerfällt bei 140° in Untersalpetersäuregas und „Einfach-Chlorkohlenstoff“.

G. Rose (2) hat Mittheilung gemacht über die Darstellung von Tridymit auf künstlichem Wege. Rose hatte schon früher gezeigt, daß die Kieselsäure, die sich beim Schmelzen der Silicate mit Phosphorsalz vor dem Löthrohr

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 326; Zeitschr. Chem. 1869, 430. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 388; Berl. Acad. Ber. 1869, 449; Zeitschr. Chem. 1869, 646; Chem. Centr. 1869, 920; J. pr. Chem. CVIII, 208.

ausscheidet, krystallinisch und keine gewöhnliche amorphe Kieselsäure sei (1). Mischt man nach Ihm drei Raumtheile zerriebenen geschmolzenen Phosphorsalzes mit einem Raumtheil fein zerriebenem Adular in einem Biscuittiegel und setzt diesen der Hitze eines Porcellanofens aus, so erhält man eine Schmelze, die mit Salzsäure aufgeweicht einen weissen Rückstand hinterläßt, der unter dem Mikroskop sich als Tridymit erweist. Rose fand das spec. Gewicht zu 2,311 und 2,317, während das des natürlichen von vom Rath zu 2,316, 2,312 und 2,295 gefunden wurde. Eben so konnte Er eine Tridymitbildung constatiren, als Er pulverförmige amorphe Kieselsäure, die aus kiesels. Natron durch Zersetzung mit Chlorwasserstoffsäure dargestellt war, mit Phosphorsalz im Feuer des Porcellanofens schmolz, und erhielt dabei, nach dem Aufweichen der Masse mit Wasser, noch grössere Tafeln. Beim Schmelzen von 8,4580 Grm. Kieselsäure auf 2,9164 Grm. kohlens. Natron im Platintiegel im Porcellanofen wurde ein in Salzsäure unlösliches Glas erhalten, in dem sich schwach durchscheinende, etwas graulich-weiße Kugeln porphyrartig ausgeschieden hatten, die ebenfalls aus Tridymit bestanden. Als vier Raumtheile zerriebenen Wollastonits, mit einem Raumtheil amorpher Kieselsäure gemengt, geschmolzen wurden, zeigte sich die ganze Schmelze erfüllt von verhältnismässig grossen Tafeln von Tridymit. Der Wollastonit hatte aber dabei die Fähigkeit mit Salzsäure zu gelatiniren verloren. Aehnliche Resultate erhielt Er durch Schmelzen von Boraxglas mit Kieselsäure. Schon früher hat H. Rose (2) gezeigt, daß gepulverter Bergkrystall, ohne sein absolutes Gewicht zu vermindern, durch einfaches Glühen sein spec. Gewicht bedeutend verringere, während das des Opals sich etwas vergrößere. Rose bewies, daß diese

Künstlicher  
Tridymit.

(1) Jahresber. f. 1867, 10. — (2) Jahresber. f. 1859, 148 Anmerkung 4.

Erscheinung durch den Uebergang dieser beiden Modificationen der Kieselsäure in Tridymit veranlaßt werde. Er fand, daß der undurchsichtige Opal verschiedener Gegenden mit mikroskopischen Krystallen von Tridymit oft ganz erfüllt sei, und daß der Rückstand, der bei Behandlung mit Kalilauge zurückbleibt, sich bei der Untersuchung unter dem Mikroskop als Tridymit erweist.

Verhalten  
von Silicium-  
wasserstoff zu  
 $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  
 $\text{SbCl}_3$ ,  
 $\text{SnCl}_4$ ,  
 $\text{SbCl}_5$ ,  
 $\text{J}$ ,  $\text{JCl}$  und  
Brom.

R. Mahn (1) untersuchte die Einwirkung von Siliciumwasserstoffgas auf mehrere Körper. Bei Anwendung von Phosphorchlorür und -chlorid war kaum eine Einwirkung wahrzunehmen; es bildete sich eine geringe Menge von Siliciumchlorür. Antimonchlorid und Zinnchlorid wurden in Chlorüre verwandelt, gleichzeitig entstand Siliciumchlorid. Schwefelbichlorid wurde weder in der Kälte, noch in der Wärme zersetzt. Siliciumwasserstoffgas zu Jod geleitet zeigte bei gewöhnlicher Temperatur nur geringe Einwirkung. Vollständige Zersetzung des Gases fand jedoch beim Erwärmen statt, als die sich bildenden Joddämpfe mit dem Gase zusammentrafen. Es entstand neben Jodwasserstoff dasselbe Product, das von Wöhler und Buff (2) zuerst erhalten und von Friedel (3) als ein Gemisch von Siliciumhydrojodid  $\text{SiHJ}_3$  und Siliciumjodid  $\text{SiJ}_4$  erkannt wurde. Jodmonochlorür wurde kaum angegriffen. Wird Siliciumwasserstoffgas zu Brom geleitet, so bildet sich sofort eine feste Verbindung, die mit einer geringen Menge einer Flüssigkeit durchtränkt ist, die Mahn für Siliciumbromid hält. Für die feste Verbindung giebt Er die Formel  $\text{Si}_2\text{HBr}_5$ . Sie stellt eine farblose, bei  $89^\circ$  schmelzende, beim Erstarren in schönen langen Nadeln krystallisirende und bei  $230^\circ$  (bei Ausschluß der Luft unverändert) destillirende Substanz dar, die an der Luft raucht.

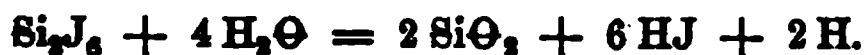
(1) Jenaische Zeitschr. f. Med. und Naturw. V, 163. — (2) Jahresber. f. 1868, 210. — (3) Jahresber. f. 1857, 169.

· Erhitzt man Siliciumtetrajodid  $\text{SiJ}_4$  mit fein zertheiltem trockenem Silber (1) auf 290 bis 300°, so wird nach C. Friedel und A. Ladenburg (2) das Jod theilweise eliminirt, indem aus einem Molecul Siliciumtetrajodid 1 Atom Jod austritt und je zwei dieser Reste sich zu der Verbindung  $\text{Si}_2\text{J}_6$  vereinigen :

Siliciumhexajodid und Derivate (Siliciumoxal- säure und Siliciumhex- ethyl).



Das so erhaltene Product wird zur Entfernung von unzersetztem Siliciumtetrajodid mit kleinen Mengen Schwefelkohlenstoff behandelt, mit solchem abgewaschen, und dann in einer grösseren Menge von Schwefelkohlenstoff in der Wärme gelöst. Beim Erkalten werden so schöne farblose Krystalle, hexagonale Prismen oder Rhomboëder der Verbindung  $\text{Si}_2\text{J}_6$  erhalten. Kalilauge entwickelt daraus Wasserstoff, entsprechend der Gleichung :



Dieses Hexajodid läßt sich weder bei gewöhnlichem Druck, noch im Vacuum destilliren. Es zersetzt sich dabei unter theilweiser Sublimation hauptsächlich in Tetrajodid unter Zurücklassung einer orangerothern, in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform und Siliciumtetrachlorid unlöslichen Verbindung. Dieser Rückstand entspricht annähernd der Formel  $\text{SiJ}_2$ , wird durch Wasser in eine weisse oder grauliche Masse verwandelt und entwickelt mit Aetzkali viel Wasserstoff. Im Vacuum schmilzt das Hexajodid bei circa 250° C. unter theilweiser Zersetzung. In Schwefelkohlenstoff ist es weniger löslich, als das Tetrajodid, indem 1 Theil Schwefelkohlenstoff 0,26 Th. des Hexajodids und 2,2 Theil des Tetrajodids zu lösen vermag. Mit Eiswasser verwandelt sich dieses Siliciumhexajodid ohne Was-

(1) Erhalten durch Zersetzen von gefälltem Chlorsilber mit Zink und Salzsäure und Trocknen bei 150°. — (2) Compt. rend. LXVIII, 920; Bull. soc. chim. [2] XII, 92; im Auss. Zeitschr. Chem. 1869, 289; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 161 u. 189.

Disiliciumhexajodid und  
Derivate (Disiliciumoxalsäure und Disiliciumhexäthyl).

Wasserstoffentwicklung in eine weisse Masse, der nach dem Trocknen bei 100° die Formel  $\text{Si}_2\text{H}_2\text{O}_4$  zukommt. Der Bildung dieser Säure scheint die Bildung der Verbindung  $\text{Si}_2(\text{OH})_6$  vorherzugehen, die dann unter Abgabe von 2 Mol. Wasser in die Säure übergeht, die Friedel und Ladenburg mit der Oxalsäure vergleichen :



Friedel und Ladenburg geben ihr daher den Namen *Siliciumoxalsäure*. Die schwächsten Basen zersetzen diese Siliciumoxalsäure unter Entwicklung von Wasserstoff. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Wasserstoffabgabe und bleibt Kieselsäure zurück.

C. Friedel und A. Ladenburg haben auch die Einwirkung von Zinkäthyl auf das oben beschriebene Disiliciumhexajodid untersucht und fanden, dass nach der Gleichung :



eine Umsetzung eintritt. Sie erhielten so die Verbindung  $\text{Si}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$  als eine zwischen 250 und 253° destillirende Flüssigkeit, welche dem Siliciumäthyl  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  ähnlich, aber schwächer riecht und mit Flamme unter Abscheidung von Kieselsäure brennt. Bei 300° liefert das *Siliciumhexäthyl* in Berührung mit Luft eine in concentrirter Schwefelsäure lösliche Verbindung, der nach Friedel und Ladenburg's Vermuthung die Formel  $\text{Si}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_6$  zukommt.

Disiliciumjodbromid  
 $\text{SiBr}_3\text{J}$   
und Disiliciumhexachlorid  
 $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ .

C. Friedel (1) erhielt durch Zersetzen einer Lösung von Siliciumtetrajodid in Schwefelkohlenstoff mit der passenden Menge von Brom ein Siliciumjodbromid von der Zusammensetzung  $\text{SiBr}_3\text{J}$ . Nachdem durch Schütteln mit Quecksilber das ausgeschiedene Jod entfernt und der Schwefelkohlenstoff abdestillirt war, erhielt Er durch fractionirte Destillation neben Siliciumbromid die Verbindung

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 60.



$\text{SiBr}_3\text{J}$  als eine bei  $200^\circ$  siedende Flüssigkeit. In ähnlicher Weise verwandelte Er (1) das Disiliciumhexajodid mittelst Quecksilberchlorid in das entsprechende Hexachlorid  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ . Dieses Hexachlorid erhielt Er als eine zwischen  $144$  und  $148^\circ$  übergehende, farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die bei  $-1^\circ$  krystallinisch erstarrte. Wasser zersetzt es, und giebt eine Verbindung, welche größtentheils gelöst bleibt und durch Ammoniak im Ueberschuß als flockige Masse unter Abgabe von Wasserstoff gefällt wird. Die Wasserstoffabgabe durch Kalilauge entspricht  $2\text{ H}$  für  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ .

Sidot (2) theilte Beobachtungen über die Krystallisation einiger Metalloxyde mit. Durch zweistündiges Erhitzen von Eisenoxyd oder Colcothar erhielt Er bei sehr hoher Temperatur eine dem Ansehen nach geschmolzene, stark magnetische, metallisch aussehende und in Octaëdern krystallisirte Masse, identisch mit dem natürlichen Magnet-eisen. War die Temperatur nicht sehr hoch, oder wurde nur kürzere Zeit erhitzt, so wurde ein magnetisches Oxyd erhalten, welches sich als eine stark zusammengesinterte, aber nicht geschmolzene Masse darstellte.— Beim Erhitzen von Manganoxyd oder besser von Manganhyperoxyd wurde ein dem Ansehen nach geschmolzenes und in Octaëdern krystallisirtes, mit dem Magneteisen isomorphes Oxyd erhalten. Krystallisirte Oxyde des Cadmiums, Zinks und Chroms entstehen beim Ueberleiten von Sauerstoff über die erhitzten Oxyde. Das Cadmiumoxyd bildet so dargestellt Krystalle, welche Würfel zu sein scheinen und tief roth gefärbt sind, das Zinkoxyd hexagonale Prismen und das Chromoxyd ziemlich große, schön grüne, durchsichtige hexagonale Blätter.

Metalle.  
Allgemeines.  
Krystallisirte  
Metalloxyde.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 747. — (2) Compt. rend. LXIX, 201; im Auss. Zeitschr. Chem. 1869, 606.

W. Müller (1) ermittelte die bei den Metalloxyden durch Wasserstoff erforderliche sowie die Verschiedenheiten derselben bei Modificationen des Oxyds. Die Versuche wurden im Sandbade vorgenommen, in dem sich ein Thermometer befand, welches das Oxyd enthielt, ein bis 360° Thermometer befand. Die Röhre selbst war recht gebogen, am einen Ende geschlossen, während das offene Ende in ein Gefäß mit Wasser eingetauchte. Durch dieses offene Ende wurde Wasserstoff gefüllt. Die beginnende Reaction in einem Aufsteigen des Wassers in dem Oxyd. Müller bestimmte die Reductionstemperaturen von Eisen, Kupfer, Kobalt, Nickel, Zink, Antimon, Zinn, Blei, Quecksilber, Silber, (In ähnlicher Weise untersuchte Müller auch Gold, Platin, Silber, Blei, sowie Schwefelplatin.

E. Chevreul (2) theilte seine theoretischen Ansichten in Bezug auf die Zersetzung mit, welche Chlorhydrat durch Eisen bei Gegenwart von Luft erleidet.

Wöhler und Dean haben früher (3) von *Selenkalium* empfohlen, die mit Kohle aus selenigsaurem Kali einzudampfen und zu erhalten. Es entsteht nach B. Rathke (4) fast gar kein Selenkalium, insofern die von der Kohle hergehaltene Feuchtigkeit die Veranlassung zur Bildung von Mehrfach-Selenkalium ist.

Nach J. A. Wanklyn (5) wirkt Chlorhydrat, wenn es eben anfängt zu schmelzen, nicht

(1) Pogg. Ann. CXXXVI, 51; Zeitschr. Chem. (2) Compt. rend. LXVIII, 1284. — (3) Jahresber. (4) In der Seite 209 angeführten Abhandlung. — (5) Ann. Chem. Phys., 271.

m (1) machte die Beobachtung, daß Natrium-  
 arsäure vom spec. Gewicht 1,36 geworfen Einwirkung  
 von Natrium  
 auf Salpeter-  
 säure.  
 ; von Wasserstoff veranlaßt, bei der sich  
 an der Luft mit Leichtigkeit von selbst  
 aber diese Selbstentzündung des Wasser-  
 stoffes der Salpetersäure bis zum spec.  
 verschwindet. Die Temperatur der Salpeter-  
 säure, 8.

r (2) stellte saures pyrophosphors. Natron Saures pyro-  
 phosphors.  
 Natron.  
 ,  $\text{HO}, \text{PO}_5 + 6 \text{ aq.}$  entsprechend dar. Zu  
 10 aq. löste Er das aus essigs. Lösung des  
 10 aq. durch Weingeist gefällte und etwas  
 pulverförmige Salz in Wasser und dampfte  
 ein. Ein geringer Rückhalt an essigs.  
 Krystallisation sehr zu begünstigen. Er  
 grofsen durchsichtigen, abgeplatteten hex-  
 agon.

naki (3) stellte kohlen. Lithion aus Lithium.  
 Kohlen. Li-  
 thion aus  
 Lepidolith.  
 folgender Weise dar. 25 Pfund gepul-  
 vertes werden mit 30 Pfund englischer Schwe-  
 felsäure digerirt, dann in einem Tiegel so  
 bis alle überschüssige Schwefelsäure aus-  
 gedunstet. Die zurückbleibende Masse wird mit  
 Wasser ausgezogen, wobei die Kieselsäure ungelöst  
 bleibt. Die schwefels. Salze des Eisens, Mangans  
 und Kupfers werden durch kohlen. Ammoniak ent-  
 fernt. Die schwefelsäure des hiervon erhaltenen Filtrats  
 mit Baryum ausgefällt und darauf die Flüssig-  
 keit durch Chlorlithium und Chlorkalium enthält,  
 verdunstet und ersteres mit Alkohol aus-  
 gewaschen. Die Lithiumlösung, die nach dem  
 Abwaschen bleibt, wird mit kohlen. Am-  
 moniak gefällt. Der Niederschlag mit Alkohol gewaschen.

Foritz Brandau (1) beschrieb die Darstellung von chlors. Baryt. Künfli's Thonerde  $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18 \text{H}_2\text{O}]$  und Kali werden im Verhältniß 1:1 mit Wasser, dafs das Gemisch, etwa eine halbe Stunde auf dem Umrühren erwärmt, wogegen sich die Reaction stattfindet:



Die vollständig erkaltete Masse wird mit Alkohol vermischt, filtrirt und die Masse von Alaun mit Alkohol gewaschen. Beim Neutralisiren des chlors. Baryt in Lösung, wogegen sich Thonerde sich ausscheiden, dampfen des grössten Theils ab und trennt. Dieses Filtrat stellt chlors. Baryt dar, welches krystallisirt. Bedingung des Erfolgs ist: ein kleiner Ueberschufs von Schwefelsäure und vollständiges Abwaschen des Alkohols, um einerseits die Krystallisation zu befördern, andernteils eine Einwirkung des Alkohols zu verhüten.

Größere Mengen von Strontium erhält man auf electrischem Wege dar, aus Strontiumamalgam in einem Strom von Wasserstoff. Franz verwendet den Reductionstiegel. Das Strontium wird geschmolzen als Kuchen am Tiegel entfernen läßt. 1

Ann. Chem. Pharm. CLI, 361; D. Chem. CVII, 253; Dingl. pol. J.

zu niedriger Temperatur zu kurze Zeit dem Feuer ausgesetzt, so resultirt ein Strontium, das noch Spuren von Quecksilber enthält. Zur Darstellung des Strontiumamalgams wird Natriumamalgam mit gesättigter Chlorstrontiumlösung bis  $90^{\circ}$  erhitzt, dieses mehrmals wiederholt und das mit Wasser gut abgewaschene Amalgam rasch und sehr vollständig zwischen Fließpapier getrocknet. So ist das Strontiumamalgam an der Luft bei weitem unbeständiger als das Amalgam des Baryums und Natriums. Zum benötigten Natriumamalgam nehme man auf 1 Kilogr. Quecksilber nicht mehr als höchstens 250 Grm. Natrium, da ein Ueberschuß nach Franz's vielseitiger Erfahrung zwecklos ist, weil er einfach unter lebhafter Feuererscheinung in der Chlorstrontiumlösung verbrennt. Was das Strontium selbst anbelangt, so resultirt dasselbe als ein schwach gelbliches, dem Baryum ähnliches Metall, das sich ziemlich leicht zu dünnen Blättchen ausschlagen läßt. Es oxydirt sich unter starker Erwärmung heftig an der Luft und verbrennt mit Funkensprühen. Es schmilzt bei mäßiger Rothgluth und ist selbst bei heller Rothgluth noch nicht flüchtig. Das spec. Gewicht desselben ist 2,4.

Darstellung  
von Strontium.

H. Struve (1) beobachtete, daß das von J. A. Phillips (2) entdeckte und von H. Rose (3) durch Vermischen der Lösungen von schwefels. Kali und schwefels. Kalk erhaltene schwefels. Kalk-Kali :  $\text{KO}, \text{SO}_3 + \text{CaO}, \text{SO}_3 + \text{HO}$  sich auch bei Behandlung von schwefels. Kalk mit salpeters. Kali, Chlorkalium und Jodkalium unter doppelter Zersetzung bildet.

Calcium.  
Schwefels.  
Kalk Kali.

Durch Abdampfen einer Lösung von gebranntem Gyps in Schwefelsäure (Siedepunkt  $338^{\circ}$ ) erhielt H. Struve (4) Krystalle von Anhydrit, deren spec. Gewicht Er bei  $12^{\circ} = 3,028$  fand.

Künstlicher  
Anhydrit.

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 323; Bull. soc. chim. [2] XII, 348. —

(2) Jahresber. f. 1850, 298. — (3) Jahresber. f. 1854, 292. — (4) Zeitschr. Chem. 1869, 324; Bull. soc. chim. [2] XII, 349.

J. Klatzo (1) hat gelegentlich der Analyse der Beryllerde eine Bestimmung des Atomgewichts Berylliums vorgenommen. Er analysirte zwei Salze, gewöhnliche, in Quadratoctaëdern krystallisirende  $\text{BeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , dargestellt durch Auflösen des kohlen. Salzes in wässriger verdünnter Schwefelsäure, Fällern mit Alkohol Umkrystallisiren aus Wasser, und ein anderes, dem Klatzo die Formel  $\text{BeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 6\text{aq.}$  giebt und in großen monoklinischen Prismen aus stark saurer Lösung bei langsamem Verdunsten über Schwefelsäure bei  $25^\circ$  erhalten wurde. Aus zwei Analysen des ersten und drei des letzteren, wobei der Gehalt an Schwefelsäure, Beryllerde und Wasser ermittelt wurde, bestimmt das Atomgewicht der Beryllerde  $\text{BeO}$  zu 25,227 und Berylliums zu 9,227.

J. Zschiesche (2) unterwarf die Ceritbasen einer eingehenden Untersuchung. Die Aufschliessung derselben geschah nach der von Marignac (3) angegebenen Methode mittelst Schwefelsäure. Die Sulfate wurden dann in kleinen Portionen in Eiswasser eingetragen und in die haltene gesättigte Lösung wurde, nachdem sie filtrirt war, ein anhaltender Strom von Schwefelwasserstoff eingeblasen, um Wismuth, Kupfer u. s. w. zu entfernen. Nach dieser Fällung wurde die filtrirte Lösung im Wasserbade verdunstet. Es schieden sich die Sulfate so reichlich aus, dass die ganze Masse erstarrte. Die Mutterlauge wurde durch Waschen mit kochendem Wasser entfernt und nach möglichem Ansäuern mit Salzsäure durch Oxalsäure gefällt. Versuchen zur Ueberführung des Ceroxyduls in Oxyd constatirte Zschiesche, dass Kochen mit starker Salzsäure gar nicht, starkes Glühen der mit kohlen. Asche vermischten Sulfate, sowie Glühen mit salpeters.

(1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 523 aus einer Dissertation; Bull. chim. [2] XII, 181. — (2) J. pr. Chem. CVII, 65. — (3) Jahresber. f. u. 1848, 397.

Ammoniak, oder Glühen bei Gegenwart von Magnesia nicht vollständig den gewünschten Erfolg hatten, daß sich aber die von Gibbs (1) angegebene Methode zur Entdeckung des Cers mittelst Bleisuperoxyd und Salpetersäure hierzu mit Vorthail verwenden lasse. Beim Kochen damit tritt nämlich Oxydation des Ceroxyduls und in Folge dessen Gelbfärbung ein. Es übertrifft diese Reaction an Feinheit die vortreffliche Löthrohrprobe bei Weitem. Bei dieser Behandlung der Sulfate mit Mennige und Salpetersäure scheidet sich das Blei als schwefels. Bleioxyd aus, während eine gewisse Menge von salpeters. Bleioxyd, Lanthan und Didym als Nitrate und das Cer als salpeters. Ceroxyduloxyd in Lösung geht. Das Blei wird durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure möglichst entfernt, die von dem schwefels. Bleioxyd abgegossene Flüssigkeit zur Syrupconsistenz eingedampft und unter Umrühren in viel Wasser eingegossen. Es scheidet sich der größte Theil des Cers als basisch-salpeters. Salz aus, und nur eine kleinere Menge bleibt nebst Didym- und Lanthannitrat in Lösung. Das gefällte Cersalz diene, nachdem es außerordentlich ausgewaschen war, zur Darstellung reiner Cersalze, zu welchem Zwecke es in der Platinschale mit überschüssiger Schwefelsäure heftig geglüht wurde. Es blieb Ceroxydulsulfat zurück, welches in kaltem Wasser gelöst, mit Schwefelwasserstoff entbleit, filtrirt und krystallisirt wurde. Die vom größten Theil des Cers befreiten anderen Nitrate wurden nun eingedampft, um die überschüssige Säure zu entfernen, in Wasser gelöst, mit Oxalsäure gefällt, ausgewaschen und geglüht. Die so erhaltenen an Cer armen Oxyde liefern dann mit sehr verdünnter Salpetersäure (1:100 nach Mosander) behandelt unter Hinterlassung von Ceroxyduloxyd (was aber selbst bei anhaltendster Behandlung nie didymfrei wird) reines Didym- und

Ceritbasen,  
Trennung  
und Eigen-  
schaften eini-  
ger Salze.

(1) Sil. Am. J. [2] XXXVII, 352.

rat, das mit Schwefelwasserstoff entbleit der  
 unterworfen wurde. Die Trennung von Lanthan  
 wurde unter fortdauernder Beobachtung vor  
 roscop mittelst Oxalsäure ausgeführt. Zschie-  
 a das Oxyd für reines Didym, welches als Oxalat  
 stark salpeters. cerfreien Didym und Lanthan  
 in Lösung zuerst fiel. Dieser Niederschlag wurde  
 Salpetersäure gelöst, wieder partiell gefällt, und  
 ation circa 20 Mal wiederholt. Das zuerst Nie-  
 der letzten Operation diente zur Darstellung  
 für die Analyse. Das bei diesen Operationen  
 derfallende wurde so lange wiederholt mit unzu-  
 Menge von Oxalsäure behandelt, bis selbst in  
 er Lösung nicht die Spur mehr der Gladstone'-  
 orptionslinien des Didyms im Spectralapparate  
 ar. Es wurden so reine Cersalze, reine Lanthan-  
 ein cerfreies Didym erhalten, allerdings mit  
 erlusten, aber bei dem Mangel einer scharfen  
 uf Lanthan bleibt es dahingestellt, ob die von  
 he für reine Didymsalze genommenen Verbin-  
 dständig von Lanthan frei gewesen sind.  
 moxyd, dargestellt durch heftiges Glühen des  
 ellt ein blafs-röthliches (lachs-farbenes) Pulver dar,  
 Luft leicht Kohlensäure anzieht und in Folge  
 blendend weissem Lanthan-carbonat wird. —  
 peroxyd entsteht weder bei hoher noch bei nie-  
 peratur durch Ueberleiten von Sauerstoff über  
 yd, eben so wenig machte sich beim Ueberleiten  
 erstoff eine Gewichtsabnahme oder Wasserbil-  
 rklich. Hermann (1) will durch Glühen von  
 peroxyd von der sehr unwahrscheinlichen For-  
 $\text{La}_2\text{O}_{68}$  erhalten haben. — Das aus Wasser kry-

esher. f. 1861, 192. — (2) Es würde dies ein Mehr von  
 er den Gehalt des Oxyds von 0,24 pC. annehmen.



stallisirte *Lanthanchlorid* verändert sich nach Zschiesche selbst bei 14tägigem Liegen an feuchter Luft durchaus nicht und enthält 5 Mol. Krystallwasser, während Hermann (1) angiebt, dasselbe sei zerfließlich und enthalte 4 Mol. aq. — Nach Hermann (2) entsteht beim Glühen von Didymoxalat an der Luft *Didymhyperoxyd*  $\text{Di}_{32}\text{O}_{33}$ . Zschiesche bezweifelt diese Formel, um so mehr, als durch starkes Glühen hellaschgraues Didymoxyd entsteht und reines Superoxyd auf diesem Wege nicht erhalten werden kann. — Aus Seinen Analysen berechnet Zschiesche für das aus Wasser in der Wärme krystallisirte *schwefels. Didymoxyd* einen Wassergehalt von 3 Mol., während Hermann, Marignac (3) und Rammelsberg (4) angeben, daß es  $\frac{8}{3}$  Mol. enthalte, entsprechend der Formel  $(\text{DiO}, \text{SO}_3)_3 + 8 \text{HO}$ . Aus eben diesen Analysen berechnete Er auch das *Aequivalent des Didymoxyds*. Er erhielt die folgenden Zahlen: 54,585; 54,72; 55,34; 55,928; 56,08 und hält die höchsten für die richtigeren.

Nach Hermann krystallisirt eine wässerige Lösung von *Chlordidym* in körnigen Massen, denen die Zusammensetzung  $\text{DiCl} + 4 \text{HO}$  zukommt. Zschiesche erhielt schöne einzelne Krystalle, welche dem monoklinen System angehörten und über Schwefelsäure getrocknet der Zusammensetzung  $\text{DiCl} + 5 \text{HO}$  entsprachen. — Das *salpeter. Didymoxyd* krystallisirte mit 4 Mol. Wasser. — Wird *Ceroryduloxyd* mit Schwefelsäure übergossen, so erhält man eine Verbindung, welche sich mit dunkelpomeranzenrother Farbe in Wasser löst. Beim Abdampfen oder Verdunsten schießen aus dieser Lösung zuerst rothe hexagonale Krystalle aus, später folgt ein gelbes Salz. Beide Salze

Ceritbasen,  
Trennung  
und Eigen-  
schaften eini-  
ger Salze.

(1) Jahresber. f. 1861, 193. Marignac gab ebenfalls an, daß dasselbe zerfließlich sei. Seine damals mitgetheilten Analysen stimmen sehr genau mit der Zusammensetzung  $\text{LaCl} + 4\frac{1}{2} \text{HO}$  überein. Vgl. Jahresber. f. 1855, 348. — (2) Jahresber. f. 1861, 195. — (3) Jahresber. f. 1853, 345. — (4) Jahresber. f. 1861, 198.

Cerithbasen,  
Trennung  
und Eigen-  
schaften eini-  
ger Salze.

wurden von Rammelsberg (1) und von Hermann (2) untersucht. Diese beiden Forscher geben für die zwei Salze verschiedene Formeln und zwar :

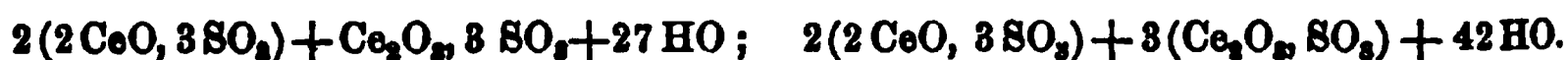
Roths Salz :

Gelbes Salz :

Rammelsberg :



Hermann :



Nach Zschiesche entspricht das rothe Salz der Zusammensetzung  $5\text{CeO}, 6\text{SO}_3 + \text{Ce}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3 + 27\text{HO}$  oder vielleicht  $5(\text{CeO}, \text{SO}_3) + 2(\text{CeO}_2, 2\text{SO}_3) + 27\text{HO}$  und ist das gelbe Salz ein variables Gemenge des rothen mit Oxydulsalz, letzteres entstanden durch reducirende Einflüsse. — Zschiesche erhielt beim Vermischen von salpeters. Ceroxyduloxyd mit Nickelnitrat zwei Salze, ein gelbgrünes und ein blaugrünes. Holzmann beschrieb früher ein auf gleiche Weise dargestelltes grünes Salz, dem Er die Formel  $2\text{NiO}, \text{CeO}, 3\text{NO}_3 + \text{Ce}_2\text{O}_3, 3\text{NO}_3 + \text{NiO}, \text{HO} + 24\text{HO}$  beilegte, und eine andere in braunen Krystallen sich ausscheidende Verbindung. Zschiesche zieht aus einer Vergleichung der Analysen den Schluss, daß die Zusammensetzung dieses grünen Salzes nicht der oben gegebenen complicirten Formel entspreche, sondern vielmehr in der Formel  $\text{CeO}, \text{NO}_3 + \text{NiO}, \text{NO}_3 + 8\text{HO}$  ihren Ausdruck finde. Die von Zschiesche selbst dargestellten beiden Doppelsalze zeigten sich frei von Ceroxyduloxyd (3) und entsprechen ebenfalls der Zusammensetzung  $\text{CeO}, \text{NO}_3 + \text{NiO}, \text{NO}_3 + 8\text{HO}$ . Beim Vermischen von Kobalt- und Manganoxydulnitrat mit salpeters.

(1) Jahresber. f. 1859, 136. — (2) Jahresber. f. 1864, 194. —

(3) Beim Vermischen der Lösungen von Nickelnitrat mit salpeters. Ceroxyduloxyd tritt eine Ausscheidung eines dunklen Pulvers ein. Ob dieser Niederschlag Nickelsuperoxyd ist, läßt Zschiesche dahingestellt.

Ceroxyduloxyd trat ebenfalls eine Reduction des Ceroxyduloxys zu Oxydul ein und wurden so nur Doppelsalze der betreffenden Metalle mit Ceroxydulnitrat erhalten. Die Zusammensetzung des Mangansalzes entsprach der Formel  $\text{MnO}, \text{NO}_5 + \text{CeO}, \text{NO}_5 + 8 \text{HO}$ . Versuche, das entsprechende Eisensalz darzustellen, führten zu keinem Resultat. Auch die von Holzmann (1) dargestellten Doppelsalze von Zink- und Magnesianitrat mit Ceroxyduloxydinitrat, für welche dieser die Formeln  $2\text{MgO}, \text{CeO}, 3\text{NO}_5 + \text{Ce}_2\text{O}_3, 3\text{NO}_5 + 16\text{HO}$  und  $2\text{ZnO}, \text{CeO}, 3\text{NO}_5 + \text{Ce}_2\text{O}_3, 3\text{NO}_5 + 18\text{HO}$  giebt, untersuchte Zschiesche, doch sind die von Ihm gewonnenen Resultate mehr theoretischer Natur.

Ceritbasen,  
Trennung  
und Eigen-  
schaften eini-  
ger Salze.

H. C. Sorby (2) glaubte in den Jargonen von Ceylon ein neues Element gefunden zu haben, das Er Jargonium nannte. Diese Annahme stützte Er hauptsächlich auf das Absorptionsspectrum der Jargone, doch fand (3) Er selbst später, daß dieses Spectrum durch eine sehr kleine Beimengung von Uran veranlaßt werde. Da somit die Nichtexistenz des Jargoniums erwiesen wurde, so begnügen wir uns auf die Literatur zu verweisen und bemerken, daß auch Dav. Forbes (4) über diesen Gegenstand eine Untersuchung veröffentlicht hat.

Jargo-  
nium.

F. Muck (5) erörterte die Bedingungen, unter welchen das wasserhaltige fleischrothe Schwefelmangan, wie man es durch Fällen einer Manganoxydullösung mit Schwefelammonium erhält, in die grüne Schwefelmanganverbindung übergeht.

Mangan.  
Schwefel-  
mangan,  
grünes.

(1) Jahresber. f. 1858, 183. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XVII, 511; Chem. News XIX, 121, 205; daselbst XX, 7; Pogg. Ann. CXXXVIII, 58; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 125; Zeitschr. Chem. 1869, 221; Bull. soc. chim. [2] XII, 86, 288. — (3) Lond. R. Soc. Proc. XVIII, 197; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1870, 146. — (4) Chem. News XIX, 277; Zeitschr. Chem. 1869, 422. — (5) Zeitschr. Chem. 1869, 580 und 640.

Mangans.  
Baryt.

Versetzt man, nach W. Lindner (1), eine Barytlösung mit Kaliumpermanganat und hierauf mit Jodkalium, so erhält man einen schönen grünen Niederschlag von mangans. Baryt.

Eisen.  
Eigenschaften  
des galvanisch nieder-  
geschlagenen  
Eisens und  
Aufnahme  
desselben von  
Gasen.

R. Lenz (2) untersuchte einige Eigenschaften des auf galvanischem Wege niedergeschlagenen Eisens. Das Eisen wurde aus einer mit schwefelsaurer Magnesia gemischten Eisenvitriollösung durch schwache Ströme auf einer Kupferplatte niedergeschlagen und gleichzeitig gebildete Säure durch kohlens. Magnesia neutralisirt. Das so erhaltene Eisen zeigt ein schönes feinkörniges Gefüge, an welchem sich unter dem Mikroscope keine Krystallisation zeigt. Die Farbe ist ein helles Grau. Auffallend ist die grofse Härte, welche zu etwa 5,5 (3) gefunden wurde. Es ist sehr brüchig und lassen sich dünne Stücke zwischen den Fingern zerreiben, es verliert jedoch diese Brüchigkeit beim Glühen über Kohlenfeuer und wird dadurch sehr zähe. Auch seine Härte nimmt dabei ab und wird zu 4,5. Beim Ausglühen im Vacuum oder in einer von Sauerstoff freien Atmosphäre wird es fast so weifs wie das zu Gefäfsen bearbeitete Platin. Das ausgeglühte Eisen rostet sehr schnell, sowohl an der Luft, als in ausgekochtem Wasser. Das geglühte und ungeglühte Eisen verhalten sich auch electrisch wesentlich verschieden. Lenz bildete ein galvanisches Element aus Aetzkalilösung und zwei Eisenplatten, von denen die eine geglüht, die andere ungeglüht war. Ausserdem dienten noch zur Vergleichung Kupfer- und Zinkplatten. Die angestellten Versuche ergaben, dafs das ungeglühte Eisen dem Kupfer näher steht, als das geglühte, und dafs bei Anwendung von Aetzkalilösung die electromotorische Kraft eines Elements aus geglühtem und ungeglühtem Eisen annähernd 20 Mal kleiner, als die von Kupfer und Zink

(1) In der Seite 217 angeführten Abhandlung. — (2) J. pr. Chem. CVIII, 438. — (3) Härtescala von Mohs.

in einer ebensolchen Lösung ist. Lenz fand, daß das galvanisch niedergeschlagene Eisen die Fähigkeit besitzt Gase zu verdichten, die es in Glühhitze entläßt. Die beim Ausglühen erhaltenen Gase bestanden aus Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasserdampf. Bezüglich der Kohlensäure ist Lenz der Ansicht, daß diese aus der kohlen säurehaltigen Reductionsflüssigkeit stamme, in welcher zur Neutralisation der Schwefelsäure kohlen. Magnesia angewendet wurde. Eben so erklärt Er auch das Auftreten des Stickstoffs dahin, daß dieser in der Flüssigkeit gelöst gewesen sei, die der Luft dargeboten war. Das Kohlenoxyd, sowie der Wasserdampf entstehen nach Lenz durch eine Desoxydation der Kohlensäure in Berührung mit rothglühendem Eisen und darauffolgende Desoxydation des Eisenoxyds durch Wasserstoff. Das Volumen der vom Eisen absorbirten Gase schwankt in sehr weiten Grenzen, doch ist das Eisen befähigt, zuweilen sehr bedeutende Mengen von Gas aufzunehmen, bei den von Lenz angestellten Versuchen bis 185 eigene Volumina. Die Absorption der Gase findet vorzüglich in den ersten sich bildenden Schichten des Eisens statt. Lenz fand, daß ausgeglühtes galvanisch reducirtes Eisen im Wasser sich oxydirt, zum Theil wenigstens auf Kosten des Sauerstoffs desselben, indem es das Wasser zerlegt und den freiwerdenden Wasserstoff ganz oder theilweise absorbirt.

Eigenschaften  
des galva-  
nisch nieder-  
geschlagenen  
Eisens und  
Aufnahme  
desselben von  
Gasen.

W. Crookes (1) beobachtete krystallisirtes Eisen bei der Stahlbereitung nach dem Heatonproceß. Nachdem die heftige Reaction zwischen dem geschmolzenen Eisen und dem Natronsalpeter stattgefunden hatte, wurde der untere Theil des Apparats, der sogenannte Converter, entfernt und dessen Inhalt ausgeschüttet. Dieser zeigte sich als eine schwammige metallische Masse von kleinen würfelförmigen Eisenkrystallen, von denen einzelne mit scharfen Kanten ausgebildet waren.

Krystallisir-  
tes Eisen.

(1) Chem. News XIX, 186; Zeitschr. Chem. 1869, 411.

Krystallisiertes  
Eisen.

K. J. Bayer (1) analysirte eine Zinkeisenlegirung von folgender Zusammensetzung :

Zink	83,66 pC.
Eisen	13,00 "
Blei	2,70 "
Zinn	0,06 "
Unlöslicher Rückstand	0,20 "
	<hr/>
	99,62 pC.

Diese Legirung enthielt noch Spuren von Cadmium ; sie war stark metallisch glänzend, sehr feinkörnig und so spröde, daß sie sich mit der größten Leichtigkeit zu dem feinsten Pulver zerreiben ließ. Das spec. Gewicht fand Bayer zu 7,485.

Zersetzung  
gelöster Ei-  
senoxydsalze  
durch Wärme.

H. Debray (2) theilte Beobachtungen über die Zersetzung von Eisenoxydsalzen mit. Verdünnt man eine wässrige Lösung von Eisenchlorid so stark, daß die Farbe kaum noch sichtbar ist, und erwärmt dann, so nimmt sie bekanntlich die charakteristische Farbe des basischen Eisenchlorids an. Nach Debray beruht der Grund dieser Thatsache in einer Zersetzung, insofern sich das Eisenchlorid unter Wasseraufnahme in Salzsäure und lösliches colloïdales Eisenoxyd spaltet. Die chemischen Eigenschaften des Eisenchlorids sind nach vorhergegangener Erwärmung total verändert; denn während die ursprüngliche Lösung mit Ferrocyankalium einen Niederschlag von Berlinerblau liefert, erzeugt dasselbe Reagenz in der gefärbten Lösung nur einen blassen grünlichblauen Niederschlag, und Kochsalzlösung, welche ohne Einwirkung auf das gewöhnliche Chlorid ist, fällt aus der erwärmten Lösung einen gallertartigen Niederschlag von reinem Eisenoxydhydrat, welches sofort ausgewaschen, sich in reinem Wasser

(1) J. pr. Chem. CVI, 501. — (2) Compt. rend. LXVIII, 913; Bull. soc. chim. [2] XII, 346; Instit. 1869, 121; Zeitschr. Chem. 1869, 290; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 190; Dingl. pol. J. CXCI, 486.

auflöst, aber nach ein- bis zweitägiger Berührung mit der Salzlösung seine Löslichkeit verliert. Ebenso kann durch Zersetzung gelöster Eisenoxysalze durch Wärme. Dialyse lösliches Eisenoxyd mit den von Graham beschriebenen Eigenschaften erhalten werden. — Wird die verdünnte Eisenchloridlösung im Wasserbade auf 100° erwärmt und das verdunstende Wasser ersetzt, so geht das lösliche Eisenoxyd allmählig in die von Péan de Saint-Gilles (1) entdeckte Modification des Eisenoxys über, welche in verdünnten Mineralsäuren und in den meisten Salzlösungen nicht löslich ist, aber mit Wasser eine im durchfallenden Lichte durchsichtige, im reflectirten Lichte trübe Lösung giebt. Dieses Oxyd wurde von Péan de Saint-Gilles durch längeres Erwärmen von essigs. Eisenoxyd und später von Scheurer-Kestner (2) auf dieselbe Weise aus dem salpeters. Eisenoxyd erhalten. Das Verhalten der Eisenoxysalze einbasischer Säuren scheint demnach ein gleiches zu sein. Die Salze der zweibasischen Säuren, wie z. B. das schwefels. Salz, geben beim Erwärmen nur unlösliche basische Salze. — Senarmont (3) beobachtete früher, daß eine Eisenchloridlösung, auf 250 bis 300° erhitzt, krystallisirtes Eisenoxyd ausscheidet. Senarmont glaubte, daß diese Erscheinung durch Druck hervorgerufen werde, während Debray den Grund in einer Dissociationserscheinung sucht, insofern schon bei etwa 70° die Spaltung in Salzsäure und Oxyd stattfindet und bei der angewandten Temperatur weder das colloïdale, noch das Metaoxyd existiren können. Debray hebt hervor, daß diese beschriebenen Eigenschaften die Vorsichtsmaßregeln erklären, welche man bei der Abscheidung des Eisens mittelst essigs. Natron behufs quantitativer Bestimmung anwendet. Der beim Erhitzen entstehende Niederschlag ist colloïdales Eisenoxyd, welches unlöslich in der

(1) Jahresber. f. 1855, 401. — (2) Jahresber. f. 1859, 211. —

(3) Jahresber. f. 1851, 820.

it, aber beim Waschen mit kaltem Wasser lösen Theil auflöst und deshalb mit einer Lösung von Ammoniak oder essigs. Ammoniak gewaschen werden. Der Grund, warum bei der Darstellung von Nitrobenzol weniger Essigsäure angewendet wird, als dem gebildeten Eisenoxyd entspricht, liegt in der Spaltung des essigs. Eisenoxys in Essigsäure wiederum auf eine neue Menge von Eisen oxigen vermag.

Die Reaction (1) wurde durch die Auseinandergangenen über die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Eisenoxyd oder Oxydhydrat veranlaßt darüber aufzustellen, um so mehr, als dieser Gegenstand für die Reinigung nach der Lamingschen Methode von Interesse ist. Berzelius (2) giebt an, daß bei der Reaction von Eisenoxyd oder Eisenoxydhydrat mit Schwefelwasserstoff bei der Temperatur des Anderthalb-Schwefeleisens nach der Reaction in folgender Gleichung verläuft :



wo die Chemiker eine Bildung von Einfach- und Ausscheidung von Schwefel annehmen :



Die aus den darüber angestellten Versuche ergaben, daß trockenes Eisenoxydhydrat bei gewöhnlicher Temperatur durch Schwefelwasserstoff bei Ausschluss der Schwärzung, fühlbarer Erwärmung und von Wasser zu Anderthalb-Schwefeleisen wird, während ganz trockener Schwefelwasserstoff trockenes Eisenoxyd nicht reagiert. Feuchter Schwefelwasserstoff verwandelt Eisenoxyd zu  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ .

2) J. CXII, 125; Bull. soc. chim. [2] XII, 340. — Lehrbuch, 1834, Bd. III, 441.



doch langsam und unvollständig, insofern sich das Pulver zusammenballt und der innere Theil dieser Masse durch die Umhüllung von Anderthalb-Schwefeleisen vor der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs geschützt bleibt.

J. Lefort (1) stellte das Hydrat des Eisenoxyduloxys  $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{HO}$  dar, indem Er eine Mischung von Eisenoxydul- und Oxydsalz mit concentrirter siedender Kalilauge fällte. Das so erhaltene Präparat war ziemlich luftbeständig. Löst man diese Verbindung in Salzsäure, so werden beim Verdunsten über Schwefelsäure und Aetzkalk blumenkohlartige Krystalle  $\text{Fe}_3\text{Cl}_4 + 18 \text{HO}$  erhalten, deren wässrige Lösung sich beim Erwärmen in Eisenchlorür und Chlorid spaltet. Concentrirte Schwefelsäure giebt mit dem Eisenoxyduloxys ebenfalls ein Salz  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 6 \text{SO}_3 + 15 \text{HO}$ , das sich in weissen glitzernden Krystallkrusten absetzt. Es ist sehr hygroskopisch und spaltet sich seine Lösung schon bei  $75^\circ$ . Concentrirte Arsensäure und Phosphorsäure geben Verbindungen, die jedoch auch Eisenoxydsalz enthalten. Durch doppelte Umsetzung konnte Lefort die unlöslichen Verbindungen nicht erhalten, da sich dabei nur die entsprechenden Oxydul- und Oxydverbindungen bilden. Das durch Einwirkung von Blausäure bei Luftabschluß erhaltene Product hält Lefort für das von Pelouze entdeckte Cyanid  $\text{Fe}_3\text{Cy}_4 + 3 \text{HO}$ .

Salze des Eisenoxyduloxys.

A. Wagner (2) theilte Beobachtungen über die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft auf Einfach-Schwefeleisen mit. Nach Seinen Versuchen sind die gewöhnlichen Annahmen, daß hierbei schwefels. Eisenoxydul oder basisch-schwefels. Eisenoxyd entstehe, nicht den thatsächlichen Vorgängen entsprechend, indem das Einfach-Schwefeleisen hauptsächlich in freien Schwefel und Eisenoxyd zerfällt.

Einwirkung von Sauerstoff auf Einfach-Schwefeleisen.

(1) J. pharm. [4] X, 81; Compt. rend. LXIX, 179; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 607; J. pr. Chem. CVIII, 191. — (2) Dingl. pol. J. CXCH, 181; Bull. soc. chim. [2], XII, 889.

Nebenbei tritt jedoch auch Schwefelsäure und Eisenoxydul, beide aber in unbestimmt wechselnden Verhältnissen auf. Versuche ergaben, daß hauptsächlich die Wärme die Bildung von Schwefelsäure begünstigt, während bei gewöhnlicher Temperatur sehr wenig Schwefelsäure auftritt.

Flüchtigkeit  
des Eisen-  
chlorids.

A. Vogel (1) giebt an, daß Eisenchlorid in *wässriger* Lösung schon unter dem Siedepunkt des Wassers sich spurenweise verflüchtigt; in *ätherischer* Lösung finde dasselbe schon unter 30° statt.

Fluor-  
natrium-Ei-  
senfluorid.

Gießt man, nach J. Nicklès (2), eine concentrirte Lösung von Eisenchlorid in eine concentrirte Lösung von Fluornatrium, so entsteht ein weißer Niederschlag, welcher sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auflöst. Aus dieser Flüssigkeit fällt Alkohol eine in gelben Flocken sich ausscheidende Verbindung. Auf Grund Seiner (wenig mit der berechneten Zusammensetzung übereinstimmenden) Analysen giebt Nicklès bei den Verbindungen die Formel  $2\text{NaFl}, \text{Fe}_2\text{Fl}_3, \text{HO}$ , welche der im Jahresber. f. 1868, 262 beschriebenen Kaliumverbindung entspricht.

Chrom.  
Metallisches  
Chrom.

Nach J. E. Loughlin (3) wird Chromoxyd durch Cyankalium in der Weißgluth zu metallischem Chrom reducirt. Die besten Resultate erhielt Er bei Benutzung eines Gemenges von Cyankalium und Thierkohle als Reductionsmittel.

Chroms.  
Salze.

C. Freese (4) untersuchte einige chroms. Salze. Zur Darstellung eines *basischen Silberchromats* kochte Er Silberoxyd mit Lösungen von neutralem und saurem chroms. Kali und erhielt dabei nur normales Silberchromat. Nach diesen Versuchen hält Er die Existenz basischer Silberchromate für unwahrscheinlich. — Das normale *chroms. Quecksilberoxydul* erhält man am Sichersten durch Füllen

(1) N. Rep. Pharm. XVIII, 157. — (2) J. pharm. [4] X, 14. — (3) Dingl. pol. J. CXCI, 251. — (4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 476.

von überschüssigem salpeters. Quecksilberoxydul mit saurem chroms. Kali; der so erhaltene Niederschlag erleidet beim Auswaschen mit Wasser keine Zersetzung. Die Fällung aus salpeters. Quecksilberoxydul durch neutrales chroms. Kali dagegen behält nur beim Waschen mit verdünnter Salpetersäure die Zusammensetzung des normalen Chromats; beim Waschen mit Wasser verringert sich der Chromgehalt in dem Niederschlag, durch welchen Umstand wohl G o d o n sowie L. G m e l i n verleitet wurde, die fragliche Fällung für dreiviertel-chroms. Salz zu halten. Von basischen Chromaten des Quecksilberoxyds scheint nur eins, das drittel-chroms. Salz, zu existiren. Nach F r e e s e's Versuchen sind auch die Fällungen von salpeters. Quecksilberoxyd durch neutrales und saures chroms. Kali das fragliche Salz. Auch das von G e u t h e r (1) beschriebene zweisiebentel-chroms. Quecksilberoxyd betrachtet F r e e s e als ein durch freies Oxyd oder durch basisches Nitrat resp. Sulfat verunreinigtes drittel-chroms. Salz. — Die früher als *basische Kupferchromate* von *grüner* Farbe beschriebenen Verbindungen verdanken nach F r e e s e diese grüne Farbe nur einem Gehalt an basischem Sulfat oder Kupferoxydhydrat. Das einzige bekannte basische Kupferchromat hat eine *braune* Farbe und ist ein drittel-chroms. Salz  $\text{Cu}_3\text{CrO}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Diese Zusammensetzung zeigen nicht allein die Niederschläge, welche man durch Mischen kochender Lösungen von Kupfervitriol und neutralem chroms. Kali erhält und die von M a l a g u t i und S a r z e a u als viertel-chroms. Kupfer  $\text{Cu}_4\text{CrO}_7 + 5\text{H}_2\text{O}$  beschrieben wurden, sondern man erhält auch drittel-chroms. Salz beim Versetzen von basischem Kupfercarbonat mit einer Chromsäurelösung, bis der Niederschlag frei von Carbonat ist, sowie durch Behandeln von Kupferoxydhydrat mit einer Lösung von saurem chroms. Kali und nachheriges wieder-

(1) Jahresber. f. 1858, 203.

**Auskochen mit Wasser.** Das basische Kupferchromat verliert seine 2 Mol. Wasser im Luftbade bei etwa 260° nimmt solche beim Stehen an feuchter Luft langsam auf. — *Chroms. Kupferoxyd-Kali* bildet sich nicht auf die früher von Knop (1) angegebene Weise, auch bei Einwirkung kalter Lösungen von Kupfer- und neutralem chroms. Kali auf einander. Kochendes Wasser spaltet dieses Doppelsalz in saures chroms. und drittel-chroms. Kupferoxyd :



Die Erscheinung findet auch bei dem Zinksalze statt. Bei Einwirkung kalter Lösungen von Zinkvitriol und  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  auf einander entstehende Doppelsalz, dessen Zusammensetzung  $\text{K}_2\text{Zn}_2\text{Cr}_2\text{O}_{14} + \text{H}_2\text{O}$  ist, spaltet sich unter der Einwirkung kochenden Wassers in  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und -chroms. Zinkoxyd, das einzige bekannte basische Chromat :



Behandeln von Zinkoxyd mit einer kochenden Lösung von saurem chroms. Kali resultirt ein gelber Niederschlag, der eben so, wie obiges Doppelsalz, als eine Zuzunlagerung von saurem chroms. Kali mit viertel-säurem Zinkoxyd aufzufassen ist. Das basische Zinkchromat verliert seine 3 Mol. Wasser im Luftbade bei 270° nimmt sie beim Stehen an feuchter Luft wieder auf. Es ist basisch-chroms. Cadmiumoxyd, welches beim Mikrokochender Lösungen von schwefels. Cadmiumoxyd und neutralem chroms. Kali fällt, ist nicht, wie Malaguti und Barzeau angegeben haben, zweifünftel-basisches Cadmiumoxyd,  $\text{Cd}_2\text{Cr}_2\text{O}_{11} + 8\text{H}_2\text{O}$ , sondern halb-chroms. Cadmiumoxyd,  $\text{Cd}_2\text{CrO}_6 + \text{H}_2\text{O}$ . Das Cadmiumsalz verliert sein Wasser bei etwa 260°. — Auch die früher von Malaguti

und Sarzeau (1) angegebene Zusammensetzung der *basischen Chromate von Nickel und Kobalt*, die durch Fällen kochender Lösungen des betreffenden Sulfats mit neutralem chroms. Kali erhalten werden, fand F r e e s e nicht bestätigt. Das Nickelsalz ist nach Seinen Analysen drittel-chroms. Salz  $\text{Ni}_2\text{CrO}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$  (Malaguti und Sarzeau beschrieben es als viertel-chroms. Nickeloxydul  $\text{Ni}_4\text{CrO}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$ ) und die analog dargestellte Kobaltverbindung ist halb-chroms. Salz  $\text{Co}_2\text{CrO}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$  (nach Malaguti und Sarzeau soll sie drittel-chroms. Kobaltoxydul  $\text{Co}_3\text{CrO}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$  sein). Das Nickelsalz verliert von seinen 3 Mol. Wasser eins schon bei  $190^\circ$ , den Rest bei etwa  $300^\circ$ ; aus dem Kobaltsalz geht die Hälfte des Wassers beim Erhitzen auf wenig über  $200^\circ$  und das zweite Mol. bei  $300^\circ$  fort. — Das *basisch-chroms. Manganooxydul*, welches beim Mischen kochender Lösungen von schwefels. Manganooxydul und neutralem chroms. Kali niederfällt und bekanntlich halb-chroms. Salz  $\text{Mn}_2\text{CrO}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$  ist, verliert bei  $180^\circ$  die Hälfte, aber erst über  $300^\circ$  hinaus erhitzt den Rest seines Wassers.

Chroms.  
Salze.

W. J. Russel (2) hat die Atomgewichte des Kobalts und Nickels dadurch bestimmt, daß eine abgewogene Menge des reinen, durch 10- bis 15minutenlanges Glühen im Wasserstoffstrom über der Gebläselampe von Oxyd vollständig befreiten Metalls in Salzsäure (2 Thl. Salzsäure von 1,55 spec. Gewicht und 1 Thl. Wasser) gelöst, das Volum des entwickelten Wasserstoffs bestimmt und auf Gewicht reducirt wurde. Auf diese Weise ergab sich als Mittel von je vier sehr gut übereinstimmenden Versuchen das Atomgewicht des Kobalts zu 29,38, dasjenige des Nickels zu 29,35. Russel hatte früher durch Reduction der Oxyde für Kobalt (3) 29,37 und für Nickel (4) 29,37 erhalten.

Kobalt und  
Nickel.  
Atomgewicht  
des Kobalts  
und Nickels.

(1) Ann. chim. phys. [4] IX, 481. — (2) Chem. Soc. J. [2] VII, 292; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 668. — (3) Jahresber. f. 1868, 265. — (4) Ebendasselbst 269.

Condensation  
des Wasser-  
stoffs durch  
Nickel

F. M. Raoult (1) beobachtete, daß das Nickel, wie es in Form sehr poröser Würfel sich im Handel findet, während 12 Stunden als Electrode in einem Voltameter angewandt, sich reichlich mit Wasserstoff beladet, so daß es aus der Kette herausgenommen und unter Wasser getaucht das 165fache seines Volumens an Wasserstoff entwickelt. Dasselbe Stück kann wiederholt zu diesem Versuche benutzt werden, wobei die Fähigkeit den Wasserstoff zu condensiren eher wächst, als sinkt, jedoch erleidet es hierbei eine Verwandlung, die nicht gestattet es öfter als fünfmal zu verwenden. Es wird nämlich nach und nach durch die ganze Masse hindurch körnig, zerreiblich und zerfällt zuletzt zu einem schwarzen Pulver. — Das angewandte Nickel war nicht rein und enthielt in 100 Theilen: 88,4 pC. Ni, 8,1 pC. Cu, 2,7 pC. Fe und 0,8 pC. As. Raoult zeigte ferner, daß reines poröses Nickel sich eben so verhält, wie das unreine, nicht aber so das compacte Nickel, das seine Affinität zum Wasserstoff jedoch darin manifestirt, daß es durch Wasserstoff polarisirt, diesen Zustand der Polarisation weit länger als die anderen Metalle (mit Ausnahme des Palladiums) beibehält, aber keine nennenswerthe Menge von Wasserstoff beim nachherigen Eintauchen in Wasser entwickelt.

Zink.  
Krystallisirte  
Legirung des  
Zinks und  
Calciums.

G. vom Rath (2) beschreibt eine von Blank nach der Caron'schen Methode (3) dargestellte Verbindung von Zink und Calcium. Als Product des Schmelzprocesses entstanden bei großem Ueberschuß des Zinks über das Calcium eigenthümlich krystallinische Massen, welche sich als parallel neben einander geordnete, zu Platten verbundene Quadratoc-taëder darstellten. Das Ergebniss der von

(1) Compt. rend. LXIX, 826; im Ausz. J. pr. Chem. CVIII, 318; Zeitschr. Chem. 1869, 727. — (2) Pogg. Ann. CXXXVI, 434; Zeitschr. Chem. 1869, 665; Bull. soc. chim. [2] XII, 248. — (3) Jahresber. f. 1860, 119.

Bettendorf ausgeführten Analyse führt zu der Formel  $\text{Zn}_{12}\text{Ca}$  (95,11 pC. Zn und 4,90 pC. Ca). Die kleinen Octaëder sind nur annähernd zu messen, demgemäfs beträgt ihre Endkante  $134\frac{1}{2}^\circ$ , also die Seitenkante  $66^\circ,18'$  und das Verhältnifs der Nebenaxe zur Hauptaxe  $= 1:0,4619$ . Neigung der Endkante zu  $c = 65^\circ,12\frac{1}{2}'$ . Da diese Krystalle bei Berührung mit Wasser Wasserstoff entwickeln, so geschah die Bestimmung des spec. Gewichts durch Eintauchen unter Steinöl und ergab die Zahl 6,3726. Vom Rath betrachtet das Zink als ein trimorphes Metall: hexagonal im reinen Zustande, regulär in seiner Verbindung mit Kupfer (1), sowie in derjenigen mit 4 pC. Natrium (2), quadratisch in der Legirung mit 4,9 pC. Calcium. Vom Rath erinnert an dieser Stelle noch an die von J. Cooke (3) dargestellte, rhombisch krystallisirende Legirung von Zink und Antimon.

Krystallirte  
Legirung des  
Zinks und  
Calciums.

Nach Untersuchungen von J. Ch. d'Almeida (4) ist es der anhaftende Wasserstoff, welcher amalgamirtes Zink für Säuren so schwer angreifbar macht.

Verhalten des  
Zinkamal-  
gams gegen  
Säuren.

Proust (5) empfiehlt zur Darstellung des *Phosphorzinks* Zink in einer Porcellanröhre zum Glühen zu erhitzen und einen Strom von Phosphorwasserstoff (aus Phosphorcalcium und Salzsäure bereitet) und Stickstoffgas darüber zu leiten.

Phosphor-  
zink.

Nach Fr. Reindel (6) kommt dem basischen Zinksulfat, welches durch Kochen von überschüssiger Zinkvitriollösung mit Ammoniak erhalten wird nach dem Trocknen über Schwefelsäure die Zusammensetzung  $8 \text{ZnO}, 16 \text{HO}, \text{SO}_3$ ; bei  $110^\circ$   $8 \text{ZnO}, 7 \text{HO}, \text{SO}_3$ ; bei  $200^\circ$   $8 \text{ZnO}, 6 \text{HO}$ ,

Basische  
Zinksulfate.

(1) G. Rose, Jahresber. f. 1859, 195. — (2) Zeitschr. d. deutsch. geol. Ges. 1864, 360. — (3) Cooke beschreibt eine in langprismatischen Krystallen des rhombischen Systems krystallisirende Verbindung  $\text{SbZn}_2$  und eine aus rhombischen Octaëdern bestehende Verbindung  $\text{SbZn}_2$ . Vgl. Jahresber. f. 1854, 859. — (4) Compt. rend. LXVIII, 442; Zeitschr. Chem. 1869, 814. — (5) N. Rep. Pharm. XVIII, 290. — (6) J. pr. Chem. CVI, 371; Zeitschr. Chem. 1869, 508.





(1) hat bei Versuchen zur Darstellung <sup>Bors. Zink-</sup> <sup>oxyd.</sup> <sup>oxyd-Am-</sup> <sup>moniak.</sup> von Zink-Ammoniak zunächst constatirt, daß 10 Gewichtstheilen Borax in Wasser von gleicher warmen Lösung von 60 Gewichtstheilen Zinkvitriol vermischt einen weißen Niederschlag nach dem Auswaschen borsäurefreies Zinkoxyd  $4\text{ZnO}, \text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$  darstellt. Lösung von Zinkvitriol unter Umrühren in überschüssige Lösung von Borax eingefügt, trübe, voluminöser und nach dem Auswaschen borsäure- und natronfreier Niederschlag von Zinkoxyd mit 38,58 pC.  $\text{ZnO}$  und 36,55 pC.

Das bors. Zinkoxyd in Ammoniak setzt in Alkohol weiße Flocken von Zinkoxyd-Ammoniak, aber keine Krystalle. Wohl aber werden wenn man der Lösung des bors. Zinkoxyds Essigsäure, ebenfalls in Ammoniak gelöst, zusetzt, in Alkohol übergießt. Büscher wandte diesen erwähnten Niederschlag 5 Grm. zusetzte, aber die Flockenbildung nicht vollständig, aber eine reichliche Ausscheidung von Krystallen der Zusammensetzung  $4\text{NH}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  veranlaßte. Diese zerfallen leicht in Ammoniak, Essigsäure, Salzsäure und Salpetersäure, zerfallen in Luft zu einem weißen Pulver. Zur Darstellung verfährt man nun in folgender Weise: 4 Grm. Borsäure unter gelinder Wärme in 100 Grm. Wasser auflösen. Nach dem Erkalten scheidet sich ein weißer Niederschlag aus. Die Flüssigkeit wird abgegossen, das Aus-

Am  
 ver  
 erau  
 allis  
 1. Z  
 tet)  
 Men  
 ler  
 rs. .  
 t, na  
 Zinl  
 ein  
 mel  
 alle  
 g m  
 restar  
 $\Theta_2/4$   
 n }  
 , au  
 ryste  
 ; z

ent  
 2) l  
 onia  
 ms.  
 ol d  
 i A  
 et si  
 d n  
 ang

Phar  
 oc. o

die Eigenschaft einer Chlorzinklösung in Ammoniak durch Alkohol nur schwierig gefällt zu werden. Die Krystalle löste Er in Ammoniak und nach Zufügung des halben Volums von Salmiak versetzte Er mit Alkohol, löste den entstandenen Niederschlag wiederum in möglichst wenig Ammoniak in der Wärme und am anderen Tage hatten sich quadratische Krystalle der Zusammensetzung  $\text{Cr}\text{O}_3\left\{\text{Zn}\right\}\text{O}$ ,  $4\text{NH}_3$ ,  $3\text{H}_2\text{O}$  ausgeschieden, deren Menge noch durch Alkohol vermehrt werden konnte. Diese Krystalle lösen sich leicht in Ammoniak, Essigsäure, Salz- und Salpetersäure, werden aber durch Wasser unter Abscheidung eines voluminösen Niederschlags zersetzt; an der Luft verwittern sie rasch und zerfallen unter Ammoniakentwicklung zu einem gelben Pulver.

Chroms.  
Zinkoxyd-  
Ammoniak.

H. Rössler und C. Wolf (1) benutzen die Fällbarkeit des Indiums durch Zink zur Darstellung desselben aus dem Freiburger Rohzink. Die Lösung desselben in Salzsäure kochten Sie mit überschüssigem Zink und erhielten so einen Rückstand, welcher neben basischem Chlorzink und basischem Eisensalz noch Blei, Zinn, Kupfer und Cadmium enthielt. Dieser Rückstand wird mit Schwefelsäure so lange erhitzt, bis er vollkommen weiss geworden ist. Allzugrossen Ueberschuss von Schwefelsäure vermeide man; einiger Ueberschuss aber ist für die folgende Behandlung keineswegs schädlich und würde es deshalb keinen Zweck haben, die Schwefelsäure zu verrauchen. Die Masse wird nach und nach in heisse Schwefelsäure angetragen, wobei zuerst Salzsäure, dann Schwefelwasserstoff und zuletzt schweflige Säure entweicht; auch scheidet sich Schwefel ab, wahrscheinlich durch Zersetzung der beiden letztgenannten Gase. Die ganze weisse Masse wird in Wasser gegossen und einigemal mit heissem Wasser angelaut. Die erhaltenen Lösungen werden vereinigt und am Besten nochmals mit Zink ausgefällt (bei grösseren

Indium.  
Darstellung.

(1) Dingl. pol. J. CXCLII, 487.

lichem, da man eine zu große Menge brauchen würde), und man erhält Metalle mit einer nur noch geringen Lösung erfolgt aus stark saurer Lösung, wenn man einen großen Ueberschuß und eine beständige lebhaftere Wasser- erhält. Eisen und Zink bleiben fast ungelöst. Der Niederschlag, welcher mit der Probe der Lösung entsteht, darf keine Probe mehr geben. Der Metallschlamm wird mit Salpetersäure gelöst, die meiste Salpetersäure Lösung dann verdünnt und mit Wasser versetzt, wodurch sich Zinnoxid und das Indiumoxyd rasch absetzen. Man versetzt mit Ammoniak, wodurch man einen Niederschlag von Indiumoxyd erhält, der Indium, Eisen und Blei enthält, und etwa noch vorhandenes Zink in Lösung.

Wenn viel Cadmium vorhanden ist, wird der Niederschlag nochmals in Salzsäure zu versetzen, um die Cadmium-Verbindungen zu wiederholen, da sonst leicht Cadmium-Verbindungen zurückgehalten werden. Der weisse Niederschlag wird im Ueberschuß gelöst und in die verdünnte Zinkstangen gestellt. In wenig Indium in dicken compacten Stücken in weisser Farbe auf dem Zink ausbleiben. leicht abgelöst und mit dem Finger zerdrückt werden. Um die letzten Spuren von Indium zu entfernen, muß man dasselbe noch mit Schwefelsäure lösen und die verdünnte Lösung abermals durch Zink füllen. Das Indium trocknet und in geschmolzenes Cyan- kalium besser aber unter siedendem Oel von Indium, was sehr leicht und ohne erhebliche Verluste geht. Man erhält rein weisse und glatte Kuchen, die sich sowohl in Salpeter-

säure als Schwefelsäure klar lösen und nach dem Ausfällen mit Ammoniak nichts Fremdartiges in der Lösung zurücklassen.

G. Müller hat eine Verbindung des Cadmiumsul-  
fats mit Ammoniak untersucht (1). Zu seiner Darstellung löste Er so viel schwefels. Cadmiumoxyd in concentrirtem, wässerigem Ammoniak, bis der anfänglich entstandene Niederschlag im Ueberschuß des Alkali's wieder gelöst wurde, und übergoss die klar filtrirte Flüssigkeit mit dem doppelten Volum von ammoniakhaltigem, wasserfreiem Alkohol. Mehrere Wochen sich selbst überlassen zeigte sich keine Einwirkung, aber beim Schütteln schied sich sofort eine ölartige Substanz aus, welche sich in keiner Weise mit der überstehenden Flüssigkeit mischen liefs, aber im Verlauf mehrerer Tage zu einem krystallinischen Pulver erstarrte. Löst man dieses Pulver in concentrirtem Ammoniak und überschichtet mit ammoniakalischem Alkohol, so schiefen nach einigen Tagen wohl ausgebildete, hexagonale Krystalle aus, an denen die sechsseitige Säule und vorherrschend die basische Endfläche (nach der auch Spaltbarkeit vorhanden) entwickelt ist. Die Krystalle lösen sich leicht in Ammoniak, Wasser aber zersetzt sie in schwefels. Ammoniak und ein basisches Cadmiumsalz, das sich in Flocken ausscheidet. An der Luft dunsten sie fortwährend Ammoniak aus und zerfallen in ein weisses Pulver. Die Analyse dieser Verbindung führte zu der Formel :

$$2 \left( \begin{smallmatrix} \text{SO}_4 \\ \text{Cd} \end{smallmatrix} \right) \Theta, 4 \text{NH}_3, 5 \text{H}_2\Theta.$$

C a d m i u m.  
Schwefels.  
Cadmium-  
Ammoniak.

R. Lenz (2) beobachtete, daß das aus einer Kupfervitriol-  
lösung galvanisch niedergeschlagenes Kupfer eine gewisse Menge von Gasen enthält, welche beim Glühen entweichen. Setzt man das Volum des Kupfers = 1, so war das durch

K u p f e r.  
Absorption  
von Gasen  
durch galva-  
nisch nieder-  
geschlagenes  
Kupfer.

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 70. — (2) In der Seite 262 angeführten Abhandlung.

Glühen ausgetriebene Gasmenge in folgender Weise zusammengesetzt :

	Vol. bei 0° u. 760 <sup>mm</sup> B.	
	Vol.	pC.
Wasserstoff	3,40	77,8
Kohlenoxyd	0,87	8,4
Kohlensäure	0,49	11,1
Wasserdampf	0,14	3,2
	4,40	100,0.

T. St. Hunt (1) theilte einige Reactionen von Kupferverbindungen mit. Kupferoxydul löst sich in einer concentrirten Auflösung von Chlormagnesium selbst in der Kälte, leichter in der Siedehitze unter Abscheidung von Magnesiahydrat und Bildung von Kupferchlorür auf. Hunt studirte einige Reactionen des Kupferoxyduls, welche den folgenden Gleichungen entsprechen :



Das Endresultat der Einwirkung von Kupferoxydul auf Eisenchlorür faßt Er in folgender Weise zusammen :



Für die Einwirkung von Kupferchlorid auf Eisenoxydul giebt Er die Gleichungen :



Kupferoxyd wird durch Eisenchlorür in folgender Weise zersetzt :



Die Unlöslichkeit des Kupferchlorürs verlangsamt sehr diese Reaction; aber bei Gegenwart von Kochsalz und Anwendung von Wärme, um die Löslichkeit des Kupfer-

(1) Compt. rend. LXIX, 1857.

chlortürs zu erhöhen, ist die Umsetzung eine rasche und vollständige.

Versetzt man, nach Fr. Reindel (1), eine siedende Lösung von 1 Aeq. Kupfervitriol und etwas mehr als 1 Aeq. Chlornatrium mit Aetzkali, so entsteht ein Niederschlag, der bei 100° getrocknet der Zusammensetzung  $7 \text{ CuO}, 9 \text{ HO}, \text{ CuCl}$  entspricht; bei Anwendung von Ammoniak entsteht die Verbindung:  $6 \text{ CuO}, 7 \text{ HO}, \text{ CuCl}$ .

Wasserhaltiges Kupferoxychlorid.

R. A. Metzner (2) erhielt durch Auflösen eines phosphors. Kupferoxyds, dem nach Seiner Analyse die Formel

Phosphors. Kupferoxyd-Ammoniak.

$\left( \text{PO}_3 \right)_3 \left\{ \text{Cu}_4, \text{H} \right\} \text{O}_9 + 5 \text{ H}_2\text{O}$  (oder  $8 \text{ CuO}, 3 \text{ PO}_5 + 11 \text{ HO}$ ) zukam,

in Ammoniak und zweimaliges Behandeln dieser Lösung mit ammoniakalischem Alkohol himmelblaue, monokline

Krystalle der Zusammensetzung  $\left( \text{PO}_3 \right)_3 \left\{ \text{Cu}(\text{NH}_4)_7 \right\} \text{O}_9 + 3 \text{ NH}_3$

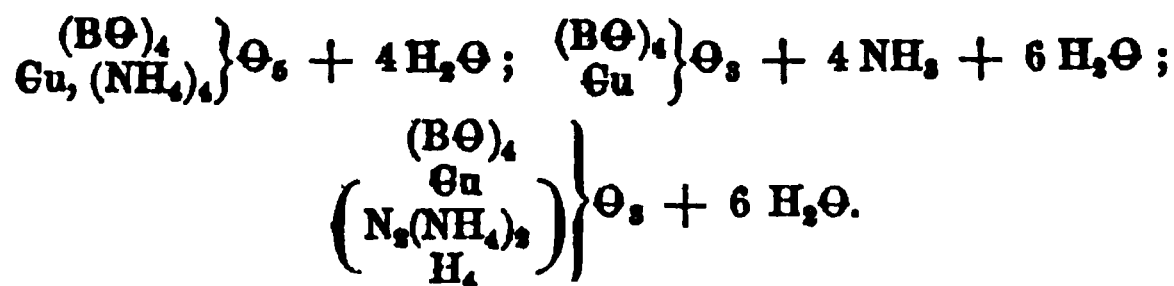
$7 \text{ H}_2\text{O}$ , die in Wasser leicht löslich sind und an der Luft unter Ammoniakentwicklung zu einem bläulich-weißen Pulver zerfallen.

E. Pasternack (3) bestätigte das von H. Rose (4) festgestellte Verhalten einer Boraxlösung zu Kupfervitriol. Wie dieser fand auch Er, daß beim Vermischen Niederschläge gebildet werden, welche hauptsächlich aus basisch-schwefels. Kupferoxyd bestehen, und daß erst bei großem Ueberschuß an Borax bors. Kupferoxyd entsteht. — *Bors. Kupferoxyd-Ammoniak* erhielt Pasternack beim Mischen von ammoniakalischen Lösungen gleicher Aequivalente von Borax und essigs. Kupferoxyd und Ueberschichten mit Alkohol. Dieselbe Verbindung erhielt Er auf folgende Weise. 1 Aeq. essigs. Kupferoxyd löste Er in Ammoniak, setzte 2 Aeq. Borsäure zu, erwärmte und filtrirte heiß.

Verhalten von Borax zu Kupfervitriol und bors. Kupferoxyd-Ammoniak.

(1) J. pr. Chem. CVI, 376; Zeitschr. Chem. 1869, 508. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 66; Zeitschr. Chem. 1869, 250; Bull. soc. chim. [3] XII, 133. — (3) Ann. Chem. Pharm. CLI, 227. — (4) Jahresber. f. 1852, 316.

Beim Erkalten schiessen prachtvoll dunkelblaue Krystalle aus, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Ammoniakflüssigkeit leicht gereinigt werden können. Zufolge der Analyse ist die empirische Formel derselben  $\text{Cu}\Theta$ ,  $2\text{B}\Theta$ ,  $4\text{NH}_3$ ,  $6\text{H}_2\Theta$ , für welche Zusammensetzung Pasternack die folgenden theoretischen Ausdrücke giebt:



Blei.  
Doppelsalze  
von Chlor-  
kalium und  
Chlorblei.

J. R. Strohecker (1) beobachtete, dass bei Einwirkung von Chlorkaliumlösung auf eine Lösung von Bleinitrat neben Chlorblei eine geringe Menge verschiedener Doppelsalze von Chlorkalium und Chlorblei entsteht. Er beschreibt deren drei; doch erhielt Er von keinem eine zu einer genauen Analyse ausreichende Menge. Er beobachtete ein tetraëdrisches, ein klinorhombisches und ein federartig krystallisirendes Doppelsalz.

Zinn.  
Cäsiumzinn-  
chlorid.

J. P. Charples (2) fand, dass der Niederschlag, welcher durch Zinnchlorid in einer Auflösung der Chloride von Kalium, Natrium, Lithium, Cäsium und Rubidium bei Gegenwart von freier Salzsäure entsteht, hauptsächlich aus der Verbindung  $\text{SnCs}_2\text{Cl}_6$  besteht, welche leicht rein erhalten werden kann, und mit Vorthail sowohl zur Nachweisung, als Gewinnung des Cäsiums verwerthet werden kann. Fügt man Zinnchlorid zu einer neutralen Lösung von Chlorcäsium, so entsteht keine Fällung, wohl aber sofort bei Zusatz von Salzsäure. Die Zinnchloriddoppelsalze der anderen Alkalimetalle sind in Salzsäure vollständig löslich, am Wenigsten das des Rubidiums, jedoch nicht in dem Mafse, dass es die Reinheit der gefällten Cäsiumverbindung beeinträchtigt.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 396. — (2) Sill. Am. J. [2] XLVII, 178; Zeitschr. Chem. 1869, 406; Bull. soc. chim. [2] XII, 236.



G. Streit und B. Franz (1) unterzogen die bis jetzt üblichen Darstellungsmethoden der Titansäure einer kritischen Besprechung und gaben eine neue Methode zur Gewinnung reiner Titansäure. — Der fein gepulverte und geschlemmte Rutil wird mit dem dreifachen Gewichte kohlen. Kali's innigst gemengt und in hessischen Tiegeln geschmolzen. Die Temperatur ist möglichst hoch zu halten, damit die Masse bald in guten ruhigen Fluß kommt. Ist dieser Zustand eingetreten und entwickeln sich keine Gasblasen mehr, so gießt man die Schmelze auf eiserne Platten in möglichst dünnen Lamellen aus, welche auf's Feinste zerrieben wiederholt mit kaltem Wasser ausgelaugt werden. Das zurückbleibende Kaliumtitanat und Eisenoxyd wird mit roher Salzsäure (unter möglichster Vermeidung von Erwärmung gelöst und die trübe Lösung zur Reduction des Eisenoxys mit Schwefelwasserstoff behandelt, von dem ein Ueberschuß bei circa 45° abzudunsten ist. Die filtrirte Lösung versetzt man mit  $\frac{1}{6}$  bis  $\frac{1}{6}$  ihres Volumens Essigsäure vom spec. Gewicht 1,038 und mit  $\frac{1}{3}$  des Volumens verdünnter Schwefelsäure, welche auf 1 Vol. Schwefelsäure 5 Vol. Wasser enthält. Nach acht- bis zehnstündigem Kochen constatirt man die vollständige Fällung der Titansäure in einer Probe mit Zink oder mittelst schwefl. Natron. So gefällt ist die Titansäure weiß und absolut eisenfrei, dabei ist der Niederschlag pulverig, so daß er sich leicht absetzt und durch Decantiren gewaschen werden kann. Als Mittel zur Vermeidung des Uebelstandes, daß Titansäure leicht milchig durch das Filter geht; empfehlen Streit und Franz, beim Auswaschen essigsäurehaltiges Wasser anzuwenden. Gleich der Essigsäure kommt noch einigen anderen organischen Säuren, namentlich der Weinsäure, Ameisensäure, Citronensäure, Oxalsäure, die Fähigkeit zu, die Titansäure durch Kochen eisenfrei zu fällen.

Titan.  
Darstellung  
von Titan-  
säure.

(1) J. pr. Chem. CVIII, 65.

G. Barth (1) analysirte ein peruanisches Wismuth, welches Er frei von Arsen und Schwefel fand. Nach Seiner Analyse hatte es folgende procentische Zusammensetzung :

Wismuth . . . . .	98,372
Antimon (mit wenig Zinn) . .	4,570
Kupfer (mit wenig Eisen) . . .	2,058
	<hr/> 100,000.

P. Groth (2) hat bisher noch fehlende Messungen der rhombischen Modification der arsenigen Säure an Krystallen von der Halsbrückener Hütte bei Freiberg ausgeführt. Es sind dies rhombische Prismen, durch Vorherrschen der Abstumpfung der scharfen Kanten breit tafelförmig. An dem freien Ende der aufsitzenden Krystalle ist fast immer das primäre Octaëder  $o$  am Größten ausgebildet, daneben eine Reihe sehr flacher Pyramiden, welche sämmtlich mit einander und mit der Tafelfläche  $b$  in einer Zone liegen. Es bietet also die rhombische arsenige Säure eine reiche Entwicklung von Formen dar, welche man vergebens bei dem entsprechenden Antimon-oxyd sucht. Die einzige gemeinschaftliche Krystallgestalt beider ist das Prisma von  $137^{\circ}42'$  ( $136^{\circ}58'$  Mohs) der Antimonblüthe und das von  $138^{\circ}48'$  der arsenigen Säure, nach welchem auch bei beiden die Spaltbarkeit geht und das sich daher zum Grundprisma beider Krystallreihen empfiehlt. Nimmt man ferner die erwähnte Pyramide  $o$  der arsenigen Säure ( $o : o = 97^{\circ}19'$  bis  $27'$ ;  $o : b = 104^{\circ}20'$  bis  $23'$ ) als primäre, so ist das Axenverhältniß der arsenigen Säure  $a : b : c = 0,3758 : 1 : 0,3500$ . Nach den vorliegenden Beobachtungen berechnet sich das Grundparameterverhältniß der Antimonblüthe zu  $a : b : c = 0,3869 : 1 : 0,3710$ . Diese Verhältnisse können nach Groth

(1) Vierteljahresschr. pr. Pharm. XVIII, 560. — (2) Pogg. Ann. CXXXVII, 414.

als vorläufiger Ausdruck der Isomorphie beider Körper dienen, bis neue Untersuchungen das zweite der beiden Verhältnisse genauer festgestellt haben werden. Außer einigen optischen Eigenschaften der rhombischen arsenigen Säure, welche von denen des isomorphen Antimonoxyds erheblich abweichen, hat Groth auch das spec. Gewicht bestimmt und giebt folgende vergleichende Zusammenstellung :

	$\text{As}_2\text{O}_3$	$\text{Sb}_2\text{O}_3$
Regulär	3,70	5,26
Rhombisch	4,15	5,57.

In Seiner Abhandlung giebt Groth auch eine Zusammenstellung des Wichtigsten, was über Krystallform und andere physikalische Eigenschaften der arsenigen und antimonigen Säure bekannt ist.

W. Lindner (1) kocht behufs Darstellung von Antimonoxyd gepulvertes natürliches Schwefelantimon mit einer ziemlich concentrirten Lösung von Eisenchlorid unter Zusatz von etwas Salzsäure. Das Antimon löst sich in kurzer Zeit ohne jedes Auftreten schädlicher Gase und aller Schwefel wird ausgeschieden. Durch Verdünnen der Lösung mit Wasser und Auswaschen des Niederschlags erhält man ein sehr reines Algarothpulver, woraus durch Soda das reine Antimonoxyd erhalten werden kann.

Darstellung  
von Antimon-  
oxyd.

G. C. Wittstein (2) zieht aus Beobachtungen über die Sulfide des Antimons folgende Schlüsse : 1) Antimon- säure verhält sich gegen Schwefelwasserstoff nicht wie Arsensäure, d. h. sie wird nicht zunächst zu Antimonoxyd reducirt, sondern fällt gleich als das ihr entsprechende Sulfid  $\text{SbS}_3$  heraus; 2) bei der ersten Periode des Einleitens von Schwefelwasserstoff auftretende gelbe Nieder-

Die Sulfide  
des Antimons.

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 442 aus Jacobsen's chem.-techn. Repert. 1868, I, 92. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 531; im Anz. Zeitschr. Chem. 1869, 735.

g verdankt seine Farbe nur der  
wenn man den weiterhin orang  
erschlag unter dem Mikroscope a  
betrachtet, so zeigt er gleichfalls  
ich der in Antimonoxydlösungen  
erstoff erzeugte Niederschlag besit  
gelbe Farbe; 4) beide durch Prä  
le des Antimons,  $\text{SbS}_3$  und  $\text{SbS}_5$   
i der Behandlung des  $\text{SbS}_3$  mit  
säure scheiden sich weniger als  $\frac{2}{3}$   
lösung enthält mithin neben  $\text{SbCl}_3$   
Nach R. Mahn (1) wirkt Anti  
g gehaltenes Antimonchlorür in d  
Antimon abscheidet und Salzsäure  
chlorid wird nur wenig angegriffe  
phorchlorür, Antimonchlorür un  
phorchlorür und Zinnchlorid wirkt  
ein.

W. Heintz (2) beschreibt eine Me  
des phosphors. Uranoxyds in salpete  
eine leichte Wiederverwerthung d  
phosphorsäure nach Pincus (3) n  
erhaltenen Niederschläge gestatte  
die leichtere Ausführbarkeit vor  
nenen voraus hat, beruht in Folge  
schenen und getrockneten Nieder  
n und in überschüssiger Salpetersäu  
man halb so viel reines Zinn, abg  
 $\frac{9}{10}$  desselben zu und erwärmt bis  
iben. Giebt eine abfiltrirte Probe 1

) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Natur  
1869, 729. — (2) Ann. Chem. Pharm.  
LXXVI, 104; Jahresber. f. 1869, 687.  
ler chemisch-analytischen Titrimethode" (

einen in Essigsäure nicht ganz löslichen Niederschlag, so fährt man mit Zusatz von Zinn fort, bis die Flüssigkeit sich frei von Phosphorsäure zeigt, die dann an Zinnoxid gebunden im Niederschlag sich findet, der kein Uranoxid oder nur geringe Mengen enthält. Die vorher etwas verdünnte filtrirte Lösung wird zur Vertreibung der freien Salpetersäure zur Trockne gebracht, wieder gelöst und nach Entfernung einer Spur gelösten Zinns mittelst Schwefelwasserstoff bis zur Auskrystallisation von reinem salpeters. Uranoxid eingeengt. Die eingedampfte Lösung ist übrigens nach Zusatz von essigs. Natron und Essigsäure direct zur Titrirung von Phosphorsäure brauchbar.

W. Heintz (1) beobachtete, daß eine concentrirte Lösung von phosphors. Uranoxid in Salpetersäure, in der Kälte einige Zeit stehen gelassen, einen gelben, etwas in's Grünliche ziehenden Niederschlag von salpeter-phosphors. Uranoxid absetzt, der unter dem Mikroskop als ein Aggregat von kleinen prismatischen Krystallen erschien, deren Endflächen Er jedoch nicht erkennen konnte. Die von Dewel ausgeführte Analyse stimmte mit der Formel  $P_2O_5 + N_2O_5 + 8H_2O$ . Die Verbindung zersetzt sich sehr leicht in der Wärme. Erwärmt man sie nur schwach, so schmilzt sie und mit den Wasserdämpfen entweicht die Salpetersäure und bleibt schließlich wasserfreies phosphors. Uranoxid zurück. In Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure löst sie sich leicht auf. Aus diesen Lösungen schlägt Ammoniak phosphors. Uranoxid nieder. Essigsäure löst die (von Salpetersäure befreite) Verbindung nicht vollkommen klar und beim Kochen scheidet sich reichlich basisch phosphors. Uranoxid aus. Eine Lösung in kalter etwas verdünnter Essigsäure läßt, längere Zeit sich selbst überlassen, gelbe mikroskopisch kleine rechtwinkelige Täfelchen von basisch-phosphors. Uranoxid:  $P_2O_5 + 2U_2O_3 + 10H_2O$

Salpeter-  
phosphors.  
Uranoxid.

(1) Ann. Chem. Pharm. CLI, 216.

krystallisiren. Eben so zersetzt reines Wasser das sal-  
er-phosphors. Uranoxyd. Wenn man es in einer kleinen  
ge warmen Wasser zur klaren Lösung bringt, trübt sich  
h einiger Zeit die Flüssigkeit und es scheidet sich die  
rokrystallinische Verbindung  $P_2O_5 + 2U_2O_3 + 10H_2O$

J. E. Loughlin (1) brachte zur Darstellung von  
allischem Molybdän 10 Gran Molybdänsäure mit 15  
n Cyankalium in einen Porcellantiegel, dessen Deckel  
rt war, stellte diesen in einen mit gepulverter Thier-  
le gefüllten anderen Tiegel und liefs diesen 12 Minuten  
; weifs glühen. Nach dem Erkalten zeigte sich der  
cellantiegel mit einem glänzend-silberweissen Metall vom  
c. Gew. 8,56 ausgekleidet, welches von Chlorwasserstoff-  
re nicht, von Salpetersäure dagegen heftig angegriffen  
de und beim Zusammenreiben, mit Quecksilberoxyd und  
er oxyd diese Substanzen oxydirte. Den Ergebnissen  
Analyse zufolge enthielt es 98,7 pC. Molybdän und  
pC. Beimengungen (Kieselsäure, Kohle).

C. Rammelsberg (2) hat eine umfassende Abhand-  
g über die Verbindungen des Tantals und Niobs ver-  
ntlicht, an deren Schluss Er die Hauptunterscheidungs-  
kmale beider in Folgendem zusammenfafst :

	Ta	Nb
angewicht	182	94
ride	Blofs $TaCl_5$ , gelb, schmelzbar, flüchtig.	a) $NbCl_5$ , gelb, schmelz- bar, flüchtig. b) $NbOCl_3$ , weifs, unschmelzbar, flüch- tig.
ride	$K_2TaF_7$ , sehr schwer löslich.	$K_2NbF_7$ , leicht löslich, durch Wasser zersetzbar in $K_2NbOFl_3$ , leicht löslich.

(1) Dingl. pol. J. CXCI, 261. — (2) Pogg. Ann. CXXXVI, 177  
197, 352 bis 372; J. pr. Chem. CVII, 334; CVIII, 77.

	Ta	Nb	Verbindun- gen des Tan- tals und Niobs.
Säuren	$\text{Ta}_2\text{O}_5 = 18,02 \text{ pC. Sauerstoff.}$	$\text{Nb}_2\text{O}_5 = 29,85 \text{ pC. Sauerstoff.}$	
	Spec. Gew. = 7,6-8,0.	Spec. G. = 4,4-4,5 Marignac 4,6-5,9 H. Rose.	
	In H nicht reducirt.	Zu braunem $\text{NbO}_2$ reducirt.	
	Mit Säuren und Zink keine Farbe.	Blaue und braune Farbe.	
	Vor dem Löthrohr desgl.	Desgl.	
	Im Kohlentiegel schwarzes $\text{TaO}_2$ .	A. d. Oxyfluorid und Natrium schwarzes $\text{NbO}$ .	

Nach H. E. Roscoe (1) bildet Vanadium (2) drei verschiedene Chloride:  $\text{VCl}_4$ ,  $\text{VCl}_3$ ,  $\text{VCl}_2$ . Das Tetrachlorid entsteht beim Verbrennen von Vanadium oder Stickstoffvanadium in Chlor; es ist eine tief rothbraune Flüssigkeit, die bei  $154^\circ$  kocht und beim Destilliren, wie auch bei gewöhnlicher Temperatur Chlor abgiebt. Wasser bildet damit vanadinige Säure, Alkohol und Aether werden heftig angegriffen. Das Trichlorid, eine feste, dem Chromchlorid ähnliche Verbindung, entsteht beim Erhitzen des Tetrachlorids oder bei langsamer Zersetzung desselben an der Luft. Wasserstoff reducirt das Trichlorid zu  $\text{VCl}_2$ , endlich zu Metall. Das Dichlorid bildet grüne glimmerartige Tafeln; sie setzen sich in Röhren ab, durch die bei höherer Temperatur Tetrachlorid und Wasserstoff geleitet wurde. Da Stickstoffvanadium selbst bei sehr langem Erhitzen im Wasserstoff nur einen Theil des Stickstoffs abgab und die Sauerstoffverbindungen so schwer reducirbar sind, wurde das Metall aus dem Chlorid durch Erhitzen im Wasser-

Vanadin.  
Vanadium.

(1) Lond. R. Soc. Proc. XVIII, 37; Chem. News XX, 37; Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 70; J. pr. Chem. CVIII, 303; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 424; Zeitschr. Chem. 1869, 553. — (2) Dessen Atomgewicht = 51,3 ist, nach Roscoe, Jahresber. f. 1867, 246.





) hinterließen ungefähr 10 Kilogramm.  
 , wahrscheinlich aus dem Jahr 1832  
 in durch Gensleder eine gewisse

Silber.  
 Silberamal-  
 gam.

Menge Krystalle von 27,4 pC. Silber und 72,6 pC. Quecksilber; die Formel  $\text{AgHg}_2$  verlangt 26,5 Silber und 73,5 Quecksilber. Das natürliche Silberamalgam gab nach Klaproth 36 pC. Silber und 64 pC. Quecksilber, während die Formel  $\text{AgHg}_2$  verlangt 34,68 pC. Silber und 65,32 pC. Quecksilber.

Während durch die Ausdehnung des geschmolzenen Wismuths beim Erstarren ein Theil des im Inneren noch flüssigen Metalls über die Oberfläche getrieben wird, verhindert nach C. W. Kayser (2) ein Bleigehalt von 10 pC.

Wismuth-  
 silber.

z fast ganz. Ein zufällig beim Silberabtrennen nicht völlig abgetriebenes Blicksilber von Wismuth und 43,5 pC. Silber zeigte auf der Oberfläche eine große Zahl 5 bis  $10^{\text{mm}}$  großer Wismuthenden aus 97,6 pC. Wismuth und 2,355 pC. Silber. Eigentlichem Silbergehalt von 60, 70 und 80 pC. ausgetriebenen Wismuthkugeln fast übereinstimmend 50 pC. Silber.

(3) hat gefunden, daß das Goldsesquichlorid, dem Einfluß der Wärme bei  $200^\circ$  in Chlorkür höherer Temperatur in metallisches Gold und in röthlichen voluminösen Krystallen sublimirt, wenn man einen Chlorstrom über dünne Schichten leitet, welche in einer Glasröhre auf  $300^\circ$  erhitzt sind.

Gold.  
 Goldchlorid.

Die Dissociationstension des Goldsesquichlorids bei der Versuchstemperatur geringer, als die entsprechende Spannung des Chlors.

Ann. Chem. LXIX, 769; Zeitschr. Chem. 1869, 728. —  
 Abh. chem. Ges. 1869, 309; Dingl. pol. J. CXIII,  
 Chem. 1869, 543. — (3) Compt. rend. LXIX, 985; J.  
 812.

1) hat

äure a

er nicht zu verdünnten möglichst neutralen  
chlorid zu einer gelinde erwärmten Lösun  
mmon in concentrirtem Ammoniak wu  
r sechseitige Tafeln von schneeweisse  
ten. Dieselben sind schwerlöslich in Au  
ch in Wasser schwierig und unter Al  
lds und werden ebenfalls bei Zutritt b  
ter Luft schnell zersetzt und durch au  
d schwarz gefärbt. Die Analyse erga  
2 pC. N; 7,85 pC. S; 2,17 pC. H. Dies  
annähernd einer Formel :



r zu einer stark alkalischen, nahezu ar  
erhitzten Lösung von golds. Natron i  
saures schweflign. Natron gefügt und unte  
en Vorsichtsmafsregeln ein purpurrothe  
ches zur Reinigung in das Barytsalz über  
m Haase die Formel giebt :



ieses Barytsalzes durch kohlena. Natro  
ch Alkohol wurde das im frischen Zu  
Salz  $\text{AuO} \cdot \text{SO}_2 + 3 (\text{NaO} \cdot \text{SO}_2) + 3 \text{ aq.}$   
z gebe dem Salze 5 Aeq. Wasser, wa  
ne andere Darstellungsweise bedingt se  
wurde das schweflign. Goldoxydul-Ka  
s. Goldoxydul-Ammoniak dargestellt.

msen (2) läfst sich eine zweite Reih  
en von derselben quantitativen Zusam

$\text{PtCl}_2 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ ), wie die von Buckton (1) Neue den Platinbasen angehörige Gruppe von Doppelchloriden. mit ganz abweichenden Eigenschaften man zu einer Lösung des Platinchlorürs,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ ) eine ammoniakalische Lösungsalzes, wie des Kupfers, Zinks, Cad- der Silbers hinzusetzt. Das zuerst ent- ser Reihe ( $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{PtCl}_2$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ) ist von maille (2) dargestellt. Diese Doppel- tallinisch und bilden oft zolllange Pris- salz ist violet; das Nickelsalz ist gold- rocknen gräulichgelb; das Cadmiumsalz ksalz hellorange; das Silbersalz hellrosa. s Silbersalzes vertragen diese Verbin- eratur von  $120^\circ$ . Durch die Löslichkeit orwasserstoffsäure, aus welcher Lösung lz wieder niederschlägt, und die Unlös- unterscheiden sie sich von den Salzen ie löslich in Wasser, aber fast unlöslich 'säure sind. Sie unterscheiden sich ferner und dadurch, daß die Salze Buckton's offssäure und Kupferchlorid einen fast lag ( $\text{PtCl}_2$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ , die Chlorverbindung 3asis) geben, während die von Thom- Doppelsalze diese Reaction nicht zeigen. ie Salz bilde eine intermediäre Stufe:

- 1.  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Pt}$ , löslich in  $\text{HO}$ , unlöslich in  $\text{HCl}$ ;
- 2.  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Pt}$ , unlöslich in  $\text{HO}$ , unlöslich in  $\text{HCl}$ ;
- 3.  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{R}$ , unlöslich in  $\text{HO}$ , löslich in  $\text{HCl}$ .

n (3) hat Untersuchungen über die Ein- Einwirkung der schwefeligen Säure auf Platinchlorid. fligen Säure auf Platinchlorid veröffent- n Platinchlorid mit schwefliger Säure e bekanntlich zuerst Platinchlorür, später

das Sulfit des zweiwerthigen Platinchlorids hier mit zwei verschiedenen Fällen der ersteren werde die schweflige Säure des Platinchlorids zu Schwefelsäure, in aber trete für Chlor schweflige Säure, im zweiten seien drei Fälle möglich



der durch die erste Gleichung dargestellt, aber man noch keine gut charakterisirte Verbindung hat. Bei dem auf Seine (Birnbach) hottländer (1) unternommenen Versuchsversuchs habe sich bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Platinsalmiak neben dem Ammonium

eine in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung gebildet, welche neben Platin und Ammonium Chlor und schweflige Säure enthielt. Offenbar sei also in der Anwendung von Platinsalmiak statt Platinchlorid ein Mittel gefunden, die schnelle Ueberführung des Platinchlorids in Sulfit zu verlangsamen. Birnbaum trug nun Platinchlorid in eine concentrirte wässrige Lösung von schwefliger Säure ein und erwärmte das Gemisch auf dem Wasserbade unter zeitweiligem Ersatz der verdunstenden schwefligen Säure. Die entstehende gelbe Lösung wurde durch Krystallisation eingedampft, mit einem kleinen Ueberschuss an schwefliger Säure versetzt und über Schwefel und Aetzkalk der Krystallisation überlassen. Nach Ablassen einiger Krystalle von Ammoniumplatinchlorid sich abgetrennt hatten, schossen lange orangegelbe krystallwasserhaltige Nadeln an, deren Bestand

theile in folgendem Atomverhältniß standen : Pt : 3 Cl : Einwirkung  
der schwefli-  
gen Säure auf  
Platinchlorid.  $\text{SO}_3$  : 2  $\text{NH}_4$ . Für das Vorhandensein des einwerthigen Restes  $\text{HSO}_3$  der schwefligen Säure sprach die Vertretbarkeit von 1 Atom Wasserstoff durch Kalium, indem eine wässerige, stark sauer reagirende Lösung der gelben Krystalle nach Neutralisation durch Kaliumcarbonat schön ausgebildete rhombische, orangegelbe Krystalle von dem Atomverhältniß Pt : 3 Cl :  $\text{SO}_3$  : 2  $\text{NH}_4$  : K lieferte. Die gelbe Lösung der ursprünglichen Verbindung wurde auf Zusatz von Ammoniak in geringem Ueberschuß farblos und ließ ein weißes Salz in mikroskopischen Nadeln fallen von der Zusammensetzung  $(\text{NH}_4)_4\text{PtSO}_3$ . Da demnach der einwerthige Rest  $\text{HSO}_3$  an das Platinatom gebunden war, so konnten für die obigen Verbindungen folgende Formeln aufgestellt werden :



Daß wirklich bei der Bildung dieser Verbindungen durch die Einwirkung der schwefligen Säure auf Platinsalmiak zuerst Ammoniumplatinchlorür entsteht, und daß dann in diesem Chlor durch den einwerthigen Rest  $\text{HSO}_3$  vertreten wird, ergibt sich daraus, daß Ammoniumplatinchlorür direct mit schwefliger Säure die gelben Nadeln von  $\text{Pt}_{\text{HSO}_3}^{\text{Cl}} + 2 \text{NH}_4\text{Cl}$  liefert, welche Darstellungsweise sogar vorzuziehen ist. — Auch Reste aus Sulfiten können Chlor substituiren. Durch Auflösen von Ammoniumplatinchlorür in einer concentrirten Lösung von neutralem Ammoniumsulfid wurden hellgelbe Krystalle erhalten von der Formel :



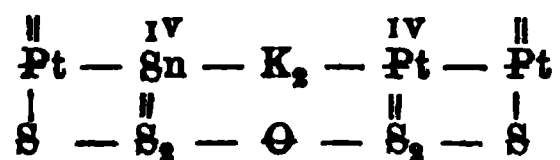
Eben so gut wie man zu den Salzen der chlorplatinschwefligen Säure  $(\text{Pt}_{\text{HSO}_3}^{\text{Cl}})$  kommt, wenn man von den Doppelsalzen des Platinchlorids oder Platinchlorürs mit Chlorammonium ausgeht, kann man auch die entsprechenden

dungen als Ausgangspunkt nehmen. verhält sich gegen schweflige Säure  
niak. Indem in der gelben Lösung der  
; von saurem Kaliumsulfat eintretende  
alzen durch Chlorkalium ersetzt wurde,  
sgebildete rhombische Krystalle von der  
 $\text{Pt}^{\text{Cl}}_{\text{KSO}_3} + 2\text{KCl}$ . — Endlich gelang  
ch Einwirkung von saurem Ammonium-  
umplatinchlorür beide Chloratome des  
n den einwerthigen Rest  $\text{HSO}_3$  zu ver-  
arblosen Lösung von Ammoniumplatin-  
ger schwefliger Säure wurden farblose  
Zusammensetzung :



i 100° nur das Krystallwasser, bei 150°  
schwefligen Säure als  $\text{H}_2\text{SO}_3$  abgaben.  
nach R. Schneider (1), eine Platin-  
0,01 Grm. Platin in 1 CC. mit einer  
n Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure,  
keit bei Luftabschluss allmählig dunkel-  
von Ammoniak entsteht ein brauner  
man auch mit einer durch schweflige  
Lösung von Platinchlorid hervorbringen  
er giebt der Verbindung die Formel  
ichnet sie als *zinns. Platinoxydul-Zinn-*  
ehandlung mit verdünnter Natronlauge  
rzer Körper von der wahrscheinlichen  
e, *zinns. Platinoxydul-Natron*. Schmilzt  
em *zinns. Platinoxydul-Zinnoxidul* mit  
mcarbonat und 8 bis 10 Th. Schwefel

zusammen, und zieht nach dem Erkalten der ruhig fließenden Masse mit Wasser aus, so bleibt ein Rückstand von kleinen cochenillerothen Krystallen. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man statt Kaliumcarbonat und Schwefel 3 bis 4 Th. Schwefelleber anwendet, oder wenn man 6 Th. Platinschwamm mit 3 Th. Mussivgold, 12 Th. Kaliumcarbonat und 12 Th. Schwefel zusammenschmilzt. Schneider stellt für sie die Formel auf :



und bezeichnet sie als *Kaliumplatin-Oxysulfoplatinostannat*. Die Krystalle zeigen sich unter dem Mikroskop als sechseckige Tafeln mit Metallglanz, die mit granatrother Farbe durchsichtig sind. In Wasser sind sie unlöslich, Salzsäure entzieht ihnen Kali ohne jede Gasentwicklung, im Wasserstoffstrom mit einer Bunsen'schen Lampe erhitzt verlieren sie  $\frac{2}{3}$  ihres Schwefelgehalts, dabei wird kein Wasser gebildet. In einem Strome von gasförmiger Salzsäure erwärmt liefert die Verbindung Wasser und kein Schwefelwasserstoffgas; sie verträgt bei Luftabschluß Glühhitze ohne Zersetzung, bei Luftzutritt aber wird sie unter Entwicklung von schwefliger Säure oxydirt. Die entsprechende Natriumverbindung erhält man nicht durch Anwendung von Natriumcarbonat statt Kaliumcarbonat, dagegen beim Zusammenschmelzen von zinnss. Platinoxydul-Natron mit Potasche und Schwefel und Ausziehen durch Wasser als rothen krystallinischen Rückstand.

Graham's Untersuchungen über Palladiumwasserstoff finden sich schon im vorigen Jahrgang (1) besprochen.

J. Dewar (2) beschreibt einige Erscheinungen bei der Verdichtung des Wasserstoffs durch Palladium, welches die negative Electrode während der electrolytischen Wasser-

(1) Jahresber. f. 1868, 140. — (2) Phil. Mag. [4] XXXVII, 424.

ersetzung bildet. Die eintretenden Krümmungen der Palladiumplatte wurden in bedeutender Vergrößerung durch einen an dieselbe angeschmolzenen Palladiumdraht angeeignet, der an einem getheilten Kreisbogen sich bewegte. In einer Lage zeigt die Palladiumplatte keine seitliche Bewegung, wenn sie nämlich zur anderen Electrode rechtwinkelig steht. Während der Verdichtung des Wasserstoffs verringert sich die Intensität des electrischen Stroms durch die entgegengesetzte Wirkung der polarisirten Electroden; die Wiederoxydation des Wasserstoffs dagegen erzeugt einen mit demjenigen der Batterie gleichgerichteten Strom, wodurch die Intensität nahezu verdoppelt wird.

Auch W. Ch. Roberts (1) beschreibt Vorrichtungen zur Illustration der Ausdehnung des Palladiums bei seiner Verbindung mit Wasserstoff. So z. B. stellt Derselbe zwei dünne Palladiumdrähte in derselben Ebene, aber nach unten leicht gegeneinander geneigt in eine Zelle mit angeäuertem Wasser, welche durch electrisches oder anderes Licht beleuchtet werden kann, so daß das Bild der Drähte auf einen Schirm fällt. Die Drähte werden mit je einem Element einer kleinen Batterie verbunden und die Umkehrung des Stroms durch einen Commutator bewerkstelligt.

Nach J. C. Poggendorff (2) läßt sich die von Graham (3) beobachtete und gemessene Ausdehnung des Palladiums beim Einsaugen von Wasserstoff und Zusammenziehung bei Wiederabgabe des letzteren sehr augenscheinlich darthun, wenn man das Palladium auf electrotischem Weg mit Wasserstoff beladet. Eine Platte von 18<sup>mm</sup> Länge, 28<sup>mm</sup> Breite und 0,1<sup>mm</sup> Dicke stand 8<sup>mm</sup> entfernt von einer Platinplatte in verdünnter Schwefelsäure. Nach Verbindung dieses Plattenpaares mit einer Grove's-

(1) Phil. Mag. [4] XXXVIII, 51; Ann. chim. phys. [4] XVIII, 385.  
 - (2) Berl. Acad. Ber. 1869, 118; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 4; Pogg. Ann. CXXXVI, 483; Zeitschr. Chem. 1869, 348; Bull. soc. chim. [2] XII, 234. - (3) Jahresber. f. 1868, 142.



schen Batterie von zwei Elementen in der Weise, daß sich das Palladium mit Wasserstoff beladen muß, biegt sich dasselbe vom Platin ab und erreicht in etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde seine größte Krümmung. Dann tritt eine entgegengesetzte Krümmung ein, vermöge welcher die Platte sich wieder gerade richtet, sich dann dem Platin zubiegt und endlich mit demselben in Berührung kommt, wodurch der electrolytische Proceß sein Ende erreicht. Der Grund dieser doppelten Krümmung der Palladiumplatte sei offenbar der, daß sich zuerst ihre dem Platin zugewandte Seite und später die andere mit Wasserstoff sättigt. Nimmt man die auf das Maximum ihrer ersten Krümmung gekommene Platte aus der Flüssigkeit, spült und trocknet sie ab und bringt dieselbe über eine Flamme, so krümmt sie sich durch die Zusammenziehung bei Austreibung des Gases in entgegengesetztem Sinn außerordentlich stark, so daß sie förmlich aufgerollt erscheint. Die verdünnte Schwefelsäure färbt sich bei obigem Vorgang intensiv braun ohne Trübung oder Absatz, was Poggendorff auf die Bildung eines Palladiumhydräts deutet.

Galvanisches  
Verhalten des  
Palladiums.





Zur Reduction organischer Säuren hat A. Baeyer (1) die Einwirkung einer Mischung von trockener Oxalsäure und Natriumamalgam, oder eines Gemenges von Eisessig und Magnesium auf Säurechloride mit Erfolg angewendet. *Baldriansäurechlorid* gab mit Natriumamalgam und Oxalsäure *Valeraldehyd*, *Amylalkohol* und Baldriansäure-Amyl-äther, sowie ein höher siedendes, eigenthümlich riechendes Oel. *Phtals. Chlorid* mischt sich in der Kälte unverändert mit Eisessig; auf Zusatz von Magnesium, unter äußerer Abkühlung, löste sich dieses auf. Die Flüssigkeit wurde nach der Neutralisation mit kohlens. Natron mit Aether ausgeschüttelt. Dieser löste ein Gemenge von *Phtalsäure-Aldehyd* (mit Wasserdämpfen bei 180° leicht flüchtig), nebst wenig von einem nach Weichselholz riechenden, mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Oel, annähernd von der Zusammensetzung des *Phtalalkohol-Anhydrids*  $C_8H_8O$ .

Reduction organischer Säuren.

Erhitzt man Phtalsäurechlorid mit Eisessig, so bildet sich unter reichlicher Salzsäureentwicklung ein schön krystallisirter, durch Wasser zersetzbarer Körper, nach Baeyer's Vermuthung *Phtalessigsäure-Anhydrid*  $C_8H_4(CO \cdot CO_2H)_2$ .

Ersetzt man, nach E. Royer (2), die Salpetersäure in einem Grove'schen Element durch andere Säuren, so werden diese häufig reducirt. Aus Schwefelsäure scheidet sich Schwefel ab und es entwickelt sich Schwefelwasserstoff. In einer concentrirten Lösung von *Oxalsäure* bildet sich nach Verlauf einiger Tage eine ziemlich reichliche Menge von *Ameisensäure*, ohne daß dabei Kohlensäure frei wird.

Reduction der Säuren.

M. Berthelot (3) giebt an, daß es ihm gelungen sei, durch in wenig Wasser gelöste krystallisirte Chromsäure einfache Oxydationen verschiedener *Kohlenwasserstoffe*

Oxydation der Kohlenwasserstoffe.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 98. — (2) Compt. rend. LXIX, 1374. — (3) Compt. rend. LXVIII, 334; Bull. soc. chim. [2] XI, 374; Ann. Chem. Pharm. CL, 373; J. pr. Chem. CVII, 186; Zeitschr. Chem. 1869, 315; Chem. Centr. 1869, 992.

rken. *Aethylen* gebe damit bei  $120^{\circ}$  *Aldehyd*, während  
 rer Temperatur keine Einwirkung erfolge. *Propy-*  
 randle sich schon fast bei gewöhnlicher Temperatur  
 einigen Stunden in *Aceton*. *Amylen* werde schon  
 öhnlicher Temperatur heftig dadurch, unter Bildung  
 ierer Producte, angegriffen. Eben so werde *Acetylen*  
 i der Kälte zu Ameisensäure und Kohlensäure oxy-  
 rystallisirtes *Camphen*  $C_{10}H_{16}$  werde leicht in *Cam-*  
 $C_{10}H_{16}O$  übergeführt.

ch den Angaben von Harnitz-Harnitzky (1)  
 n durch Vereinigung von Chlorkohlenoxyd mit  
 vasserstofften Säurechloride (wie Benzoylchlorid, Ace-  
 id und Capronylchlorid), von welchen Bildungsweisen  
 i Gleichungen Rechenschaft geben, wie z. B. :



rthelot (2) fand bei einer Wiederholung dieser  
 ie die Resultate nicht bestätigt. Das reine Koh-  
 bchlorid vereinigt sich weder mit Sumpfgas, Aethylen,  
 n noch mit Benzol, und zwar weder in der Kälte,  
 i  $100, 200, 400^{\circ}$  oder im Sonnenlicht. Die Mes-  
 und Analysen beweisen, daß gar keine Reaction  
 unden hat. Auch wenn Acetylen mit Kohlenoxy-  
 bei Dunkelrothglühhitze, oder gemischt mit Chlor-  
 hlenoxyd und Wasserdämpfen (?) in der Kälte zu-  
 kommt, findet keine Einwirkung statt (abgesehen  
 besonderen Wirkung des Chlors). Dasselbe nega-  
 sultat wurde mit Gemischen von Chlor, Kohlenoxyd  
 nzol, Aethylen, Sumpfgas erhalten. Auch bei ge-  
 Befolgung der Vorschriften von Harnitz-Har-  
 (3) konnte kein besseres Resultat erhalten werden.

Jahresber. f. 1864, 342; f. 1865, 298, 322. — (2) Ber. d.  
 chem. Ges. 1869, 288; Zeitschr. Chem. 1869, 480; ausführl.  
 chim. [2] XIII, 9; Ann. Chem. Pharm. CLVI, 216. —  
 n dieser Beziehung die Berichtigung der Angaben Harnitzky's  
 des Chloraetens.

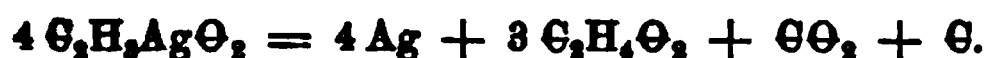
K. Birnbaum (1) hat die Einwirkung des Jods auf essigs. Silber untersucht. Erwärmt man das Gemenge (1 Mol. Jod auf 2 Mol. Silbersalz), so tritt schon bei nicht sehr hoher Temperatur eine heftige Reaction ein, bei welcher Essigsäure-Methyläther, Essigsäurehydrat, Kohlensäure, Acetylen und Wasserstoff auftreten. Der feste Rückstand ist wesentlich Jodsilber, enthält aber meistens auch freies Silber und Kohle. Von Acetylen und Wasserstoff wurden nahezu gleiche Volume erhalten.

Zersetzung  
des Silber-  
acetats durch  
Jod.

Birnbaum nimmt an, daß zwei oder drei Zersetzungen neben einander verlaufen :

- 1)  $2 \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Ag} + \text{J}_2 = \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CO}_2 + \text{Ag}_2\text{J}_2$ .
- 2)  $2 \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Ag} + \text{J}_2 = \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{H} + \text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ag}_2\text{J}_2$ .
- 3)  $2 \text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{H}$ .

Das metallische Silber und die Kohle rühren von der durch die bloße Hitze bewirkten Zersetzung eines Theils des essigs. Silbers her, welches dabei, wie Chenevix (2) gezeigt hat, Essigsäurehydrat, Silber und Kohle liefert. Birnbaum hat nun gefunden, daß neben diesen Producten Kohlensäure und sehr wenig Sumpfgas auftreten, welches letztere von der weiteren Zersetzung eines Theils der Essigsäure herrühre. Er drückt die Zersetzung durch folgende Gleichung aus :



Eine wässrige Lösung von essigs. Silber giebt mit Jod Essigsäure, Jodsilber und jods. Silber :



Ueber die Einwirkung des Broms auf organische Silbersalze theilt Bunge (3) Folgendes mit. Durch Bromdämpfe verwandelt das benzoës. Silber sich in ein Gemisch

Brom und or-  
ganische Sil-  
bersalze.

(1) Ann. Chem. Pharm. CLII, 111; Zeitschr. Chem. 1869, 452. —

(2) Gmelin's Handbuch [4] IV, 662. — (3) Ann. Chem. Pharm. Supplbd. VII, 123.

Brombenzoësäure, Benzoësäure und einem harzartigen per. *Oxals*. Silber wird bei gewöhnlicher Temperatur Kohlensäure und Bromsilber verwandelt :



*steins*. Silber giebt, wie schon Kekulé (1) gefunden e, hauptsächlich Bernsteinsäure, doch tritt zugleich ein ker Geruch nach Buttersäure und Aethylenbromid auf. st man die Reaction bei 100° stattfinden, so sublimiren stalle von Bernsteinsäure-Anhydrid.

A. Borodin (2) theilt Seine Vermuthung, mit es möch- die früher (3) von Ihm durch Behandlung der Silber- e mit Brom dargestellten Monobromsäuren, z. B. die iobromvaleriansäure, nicht wirkliche Substitutionspro- e sein, sondern sie könnten dem Essigsäure-Chlor (4) Schützenberger entsprechen.

E. T. Chapman und M. H. Smith (5) theilen die ultate einiger flüchtigen Versuche über die Einwirkung Chlor und Brom auf die Salze einiger fetten Säuren

*Essigs. Blei*, in wässriger Lösung mit Brom versetzt, idet sogleich braunes Bleisuperoxyd ab; bald hört die wirkung des Broms auf, tritt jedoch beim Erwärmen Neuem ein. Die Lösung enthält freie Essigsäure und mblei. Beim Erwärmen von 2 Atomen Brom mit 1 Mol. *ss. Kali* in wässriger Lösung (in verschlossenen Röh- zuerst auf 100° wurde viel Kohlensäure frei; die noch is Brom enthaltende Lösung entwickelte auf Zusatz schweflgs. Natron ein mit grüngesäumtem Rand mbares Gas von ätherischem Geruch, welches Chap- a und Smith für Methylbromid halten und wonach die Zersetzungsgleichung :



(1) Jahresber. f. 1860, 257. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 342. — Jahresber. f. 1861, 462. — (4) Jahresber. f. 1861, 347. — (5) Chem. J. [2] VII, 185; Chem. News XIX, 175; Zeitschr. Chem. 1869, 431.

aufstellen. Gleichzeitig wurden Spuren einer ölartigen Flüssigkeit bemerkt ( $\text{GH}_2\text{Br}_2$ ?) und freie Essigsäure, welche letztere der vollständigen Einwirkung eine Grenze setzt.

Chlor und  
Brom aufletzte  
Säuren.

In gleicher Weise, nur rascher, wirkt Chlor auf wässrige Lösung von essigs. Kali ein und unter den Producten tritt  $\text{GH}_2\text{Cl}_2$  auf. Die gleichzeitig entstehende freie Säure verhindert die weitere Einwirkung des Chlors.

Eine wässrige Lösung von *baldrians.* Kali mischt sich mit Brom; beim Erwärmen, namentlich schnell im Sonnenlicht, entwickelt sich Kohlensäure und es bildet sich mehr oder weniger bromirtes Butylbromid, hauptsächlich  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2$ .

E. Th. Chapman und M. H. Smith (1) haben einige Versuche über die Einwirkung wasserentziehender Mittel auf organische Körper beschrieben.

Wasserent-  
ziehung orga-  
nischer Stoffe.

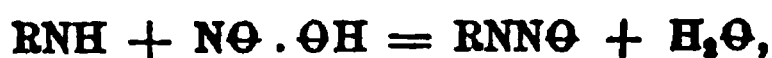
Werden secundäre *Formamide* (des Aethyls, Amyls und anderer Alkoholradicale) mit Zinkchlorid behandelt (wie?), so entstehen die durch ihren Geruch und ihre Zersetzung mit Säuren zu erkennenden *Isocyanide* (Carbylamine), doch nur in geringer Menge. Chlorzink zersetzt die *Oxalätherarten* beim Erwärmen unter Bildung von oxals. Zinkoxyd. Der Oxalsäure-Aethyläther liefert hierbei Salzsäure und Aethylen, der Amyläther Amylen und dessen Polymere, der Methyläther eine Mischung verschiedener Kohlenwasserstoffe, die theils gasförmig, theils condensirbar sind und wahrscheinlich der Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  entsprechen.

A. B a y e r (2) hat einige Bildungsweisen und Verwandlungen der *Nitrosokörper* besprochen. Ihre Entstehung scheint wesentlich durch das Vorkommen der *Imidogruppe* (NH) in der Muttersubstanz bedingt zu sein, welche mit salpetriger Säure zunächst sich nach folgender Gleichung umsetzt :

Nitroso-  
körper.

(1) Phil. Mag. [4] XXXVII, 20; Chem. Centr. 1869, 280. —

(2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 682; Zeitschr. Chem. 1870, 215.

Nitroso-  
körper.

während die *Amidokörper* bei gleicher Einwirkung in *Diazokörper* übergehen :



Baeyer entwickelt für die *Nitrosokörper* folgende Regeln.

1) Nur diejenigen Imidokörper liefern Nitrosoderivate, welche einen basischen Character haben, z. B. Diäthylamin, Diglycolamidsäure u. s. w.

2) Die Nitrosogruppe ( $\text{N}\Theta$ ) kann in Verbindung mit dem Stickstoff der Imidogruppe verbleiben, z. B. kann Diäthylamin  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}$  in Nitrosodiäthylamin  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}\Theta$  übergehen.

Baeyer theilt hierzu ein neues Beispiel mit. Behandelt man *Hydrazobenzol* in weingeistiger Lösung mit salpetriger Säure, wobei man fortwährend durch Eisstücke abkühlt, so scheiden sich schöne gelbe Nadeln ab, die beim Erwärmen unter leichter Verpuffung in Stickoxyd und reines Azobenzol zerfallen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt diese Zersetzung theilweise. Baeyer vermuthet, daß das Product *Nitrosoazobenzol*  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$  sei.

$$\begin{array}{c} \text{N}\Theta \quad \text{N}\Theta \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{N}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

3) Die Nitrosogruppe verläßt den Stickstoff und vereinigt sich mit dem Kohlenstoff.

Malonylharnstoff	1) Product	2) Phase
$\begin{array}{c} \Theta\Theta \quad \text{NH} \\ \text{C}_3\Theta_2\text{H}_2 \quad \text{NH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \Theta\Theta \quad \text{NH} \\ \text{C}_3\Theta_2\text{H}_2 \quad \text{N} \cdot \text{N}\Theta \end{array}$	$\begin{array}{c} \Theta\Theta \quad \text{NH} \\ \text{C}_3\Theta_2\text{H}_2(\text{N}\Theta) \quad \text{NH} \end{array}$

4) Die Nitrosogruppe tritt zunächst in die Amidogruppe ein, giebt aber dann zur Entstehung anderer Verbindungen Veranlassung. Es scheint hierher das *Nitrosooxindol* zu gehören, welches gar keine Aehnlichkeit mit anderen Nitrosokörpern hat, und daher wahrscheinlich gar nicht mehr die Gruppe  $\text{N}\Theta$  enthält.



C. Friedel (1) hat gefunden, daß wenn man über ein Gemenge von Benzoësäure und wasserfreier Phosphorsäure, das auf 200° erhitzt ist, einen Strom trockener Salzsäure leitet, *Benzoylchlorid* (2) in ansehnlicher Menge auftritt. (20 Grm. Benzoësäure gaben 15 Grm. Benzoylchlorid.) In gleicher Weise erhielt Er durch Einwirkung von trockener Salzsäure auf ein Gemisch von Eisessig und Phosphorsäure-Anhydrid unter 160° Acetylchlorid.

Säure-  
chloride.

Er glaubt hierdurch die Einwirkung der Salzsäure auf ein Gemenge von Alkohol und Säurehydrat, wobei bekanntlich leicht Aetherbildung stattfindet, erklären zu können, indem er annimmt, auch hierbei entstehe ein Chlorid des Säureradicals, welches sich aber sofort mit dem Alkohol wieder umsetze. Bekanntlich erleichtert indessen nicht nur die Salzsäure, sondern jede starke Säure, namentlich Schwefelsäure, die Aetherbildung schwacher Säuren.

L. de Koninck (3) hat das Verhalten der *bromsalpetrigen Säure*  $\text{NOBr}$  gegen *Amidokörper* untersucht. Es entstehen hierbei *Diazokörper*, wie bei der Einwirkung der salpetrigen Säure. Aus in Wasser vertheiltem salpeters. Anilin wurde nämlich ein Salz des Diazobenzols erhalten. Eine alkoholische Lösung von Anilin bildete auf Zusatz von bromsalpetriger Säure (in Alkohol gelöst) krystallisirtes *Diazoamidobenzol*. de Koninck betrachtet hiernach die bromsalpetrige Säure als Bromid der salpetrigen Säure.

Bromsalpe-  
trige Säure  
und Amido-  
körper.

A. Béchamp (4) erhielt aus einer Mischung von 120 Grm. durch Destillation über Kalk gereinigtem Holzgeist, 14 Liter Wasser, 22 Grm. frischer Kalbsleber (ent-

Gährung des  
Methyl-  
alkohol.

(1) Compt. rend. LXVIII, 1557; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 80, 313; Zeitschr. Chem. 1869, 488. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 312. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 122; Zeitschr. Chem. 1869, 199; Bull. soc. chim. [2] XII, 240. — (4) Compt. rend. LXIX, 210.

sprechend 4,6 Grm. Trockensubstanz) und 250 Grm. Kreide von Sens nach neunmonatlichem Stehen hauptsächlich Essigsäure (96 Grm. krystallisirtes essigs. Natron), etwa 6 Grm. riechende und flüchtige fette Säuren, nebst wenig Ameisensäure; 56 Grm. Holzgeist waren unverändert geblieben.

Gährung des  
Weingeistes.

A. Béchamp hatte früher (1) gefunden, daß der Weingeist durch Einwirkung der *Mycozoma* der Kreide vorherrschend *Capronsäure* liefert. In neuen Versuchen (2) fand Er, daß 320 CC. absoluter Weingeist, 16 Liter Wasser und 40 Grm. frische Kalbsleber (= 8,25 trockene Substanz) nach 5½ Monat 15 Grm. bei 200 bis 210° übergehende *Capronsäure* geliefert hatten. Nach der Gährung betrug das Gewicht der trockenen Leber noch 4,75 Grm.; sie zeigte unter dem Mikroskop noch die unveränderten *Mykrozyma's* wie die frische Leber und wenige *Bakterien*.

Gährung des  
Glycerins.

A. Béchamp (3) ließ eine Mischung von 250 Grm. gereinigtem Glycerin, 125 Grm. Kreide von Sens, 30 Grm. frischgehacktes und gewaschenes Hammelfleisch (= 6,5 Grm. Trockensubstanz) und 3000 CC. Wasser in einem mit Gasleitungsrohr geschlossenen Gefäß bei 35 bis 40° stehen. Das sich langsam entwickelnde Gas bestand wesentlich aus Kohlensäure und etwas Wasserstoff. Nach Verlauf von acht Monaten waren noch 80 Grm. Glycerin unverändert; es zeigten sich unter dem Mikroskop *Mykrozyma's* der Kreide und *Bakterien*. Aus mehreren Darstellungen, bei welchen im Ganzen 450 Grm. Glycerin zersetzt wurden, erhielt Béchamp folgende Producte :

148 Grm. absolut. Weingeist, 8 Grm. Essigsäure, 32 Grm. bei 138 bis 144° siedende Säure (*Propionsäure*), 53 Grm. Buttersäure (zwischen 158 und 165 übergehend), 21 Grm. *Valeriansäure* und 18 Grm. *Capronsäure*.

---

(1) Jahresber. f. 1868, 430. — (2) Compt. rend. LXVIII, 1567. — (3) Compt. rend. LXIX, 669; Zeitschr. Chem. 1869, 663.

Gautier (1) stellte sich Mischungen von Blausäure mit  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{2}$ , 1,  $\frac{3}{2}$ , 2, 3, 4, 5, 10 Wasser dar, ließ diese in Kältemischungen erstarren und bestimmte deren Gefrier- resp. Schmelzpunkt. Indem Er weiter die Flüssigkeit von der noch festen Masse abgoß und deren weiteren Schmelzpunkt bestimmte, gelangte Er zu folgenden Resultaten : 1) Keine der vorher krystallisirten Flüssigkeiten hat einen constanten Schmelzpunkt; 2) eine geringe Quantität Wasser genügt, diesen Punkt wesentlich zu verändern; 3) der Schmelzpunkt sinkt zuerst bei successivem Wasserzusatz bis incl. zur Mischung von 2 Mol. Blausäure mit 1 Mol. Wasser, um alsdann mit dem weiteren Zusatz von Wassermengen wieder zu steigen. Denkt man sich die Beziehungen zwischen Wasserzusatz und Aenderungen des Schmelzpunktes graphisch dargestellt (Abscisse zugesetzte Quantität Wasser, Ordinate Schmelzpunkt), so gelangt man zu einer aus drei Zweigen bestehenden Curve. Der erste, abwärts gehende Zweig beginnt mit dem geometrischen Ort des Schmelzpunktes der reinen Blausäure und endigt in dem geometrischen Ort des Schmelzpunktes der Verbindung ( $\text{CNH} + \text{H}_2\text{O}$ ). Dieser Punkt dient zugleich als Anfangspunkt des ziemlich rasch aufwärts steigenden zweiten Zweiges, welcher in dem geometrischen Ort der Verbindung ( $\text{GHN} + 2\text{H}_2\text{O}$ ) endigt; hier bricht sich die Curve, um erst langsam zu steigen, dann rascher bis zum geometrischen Ort des Schmelzpunktes des reinen Wassers. Gautier betrachtet es als nicht unmöglich, daß zwei engere Verbindungen von den Formeln : ( $\text{CNH} + \text{H}_2\text{O}$ ) und ( $\text{CNH} + 2\text{H}_2\text{O}$ ) wirklich existiren. Die Verbindung  $2\text{CNH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , welche dem Maximum der Contraction beim Behandeln von wasserfreier Blausäure mit Wasser entspricht (2), ließe sich dann erklären, als entstanden aus der Addition des Mono- und Di-

Cyanver-  
bindungen.  
Hydrate der  
Blausäure.

(1) Ann. ch. phys. [4] XVII, 103; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 161. — (2) Vgl. Bussy und Buignet, Jahresber. f. 1864, 69.

hydrats. Sie findet ihr Analogon in der Verbindung von der Formel  $2\text{CHN} \cdot 3\text{BrH}$ . Gautier findet die zersetzende Wirkung des Wassers auf Blausäure ausserordentlich schwach.

Bromwasser-  
stoffverbin-  
dung der  
Blausäure.

Gautier (1) hat eine Verbindung der Blausäure mit Bromwasserstoffsäure in analoger Weise wie die salzs. Verbindung erhalten. Er giebt ihr die Formel  $2\text{N}(\text{CH})''' 3\text{HBr}$  und widerlegt damit eine Angabe von Gal (2) über diesen Gegenstand. Sie ist farblos, krystallinisch, ohne Geruch, über  $100^\circ$  nicht ohne theilweise Zersetzung in die beiden Componenten flüchtig, sehr hygroskopisch und an der Luft eine braune Farbe annehmend. Sie wird durch Wasser und Alkohol zersetzt und ist in Aether unlöslich. Durch die Einwirkung auf Kupferoxyd wird Kupferbromid und Blausäure gebildet.

Polymere  
Cyanwasser-  
stoffsäure.

Gautier (3) erhielt durch vorsichtiges Erwärmen von Cyansilber mit der Verbindung von Jodwasserstoffsäure und Blausäure neben gelblich-grünem Jodsilber eine graue Masse, ohne irgend welche Gasentwicklung. Obgleich Er die entstandene graue Masse ihrer Unlöslichkeit in Alkohol, Aether, Chloroform, Wasser u. s. w. wegen nicht näher untersucht hat, glaubt Er doch eine *polymere* Modification der Blausäure annehmen zu können. Einmal gebildet ist es ein Körper von grosser Beständigkeit, der bei  $180^\circ$  sich nicht zersetzt. Bei Anwendung der Verbindung von Salzsäure mit Blausäure an Stelle der jodwasserstoffs. Verbindung, destillirt beim Erhitzen Blausäure vollständig über. Eben so wenig gelang es Gautier, durch Vermischen sehr concentrirter alkoholischer Lösung von Cyankalium und salzs. Blausäure diese Verbindung zu erhalten.

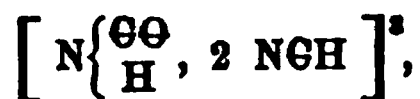
Azulmin  
(Azulminsäure).

Gautier (4) untersuchte die röthlich-schwarze Masse (Azulmin), welche sich durch langes Stehenlassen einer,

(1) Ann. chim. phys. [4] XVII, 141. — (2) Jahresber. f. 1865, 290. — (3) Ann. chim. phys. [4] XVII, 157. — (4) Ann. chim. phys. [4] XVII, 158.

mit etwas Wasser und einer Spur Ammoniak oder eines <sup>Asulmin</sup> Alkali's versetzten Blausäure bildet. Gautier unterscheidet darin fünf verschiedene Theile : 1) einen bei 100° flüchtigen Theil, welcher etwas Wasser, Ammoniak und Cyanammonium enthält; 2) einen in Alkohol von 99 pC. mit rother Farbe löslichen Theil, der daraus in Büscheln krystallisirt; 3) einen in genugsam verdünnter Kalilauge löslichen Theil, welchen man durch Filtration trennt. Man erhält dadurch eine sehr braune Lösung, aus welcher nach einiger Zeit Salzsäure leichte Flocken niederschlägt, während in der Lösung ein oder mehrere stickstoffhaltige Körper bleiben. Weitaus die größte Menge bildet 4) eine braunschwarze, unkrystallinische, nicht hygroskopische Masse, unlöslich in kaltem oder warmem Wasser, in Alkohol, in verdünnten Säuren und verdünnter Kalilauge, sehr wenig löslich in dem Monohydrat der Essigsäure. Sie giebt mit concentrirter Kalilauge eine dunkelbraune Lösung und wird daraus durch Zusatz von Salzsäure, Schwefelsäure, sogar durch Kohlensäure gefällt. Sie löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in der Salpetersäure des Handels, in concentrirter Schwefelsäure und wird durch viel Wasser daraus abgeschieden. Ihre Lösung in Säuren erzeugt mit salpeters. Silberoxyd, ebenso mit einem Quecksilbersalz einen braunen, mit einem Kupfersalz einen grünen, mit einem Bleisalz einen weißen Niederschlag. Keiner dieser Niederschläge ist krystallinisch. Die salpeters. Lösung ändert sich beim Erhitzen, unter Entbindung von salpetriger Säure. Die schwefels. Lösung verändert sich erst beim Erhitzen über 200°. Die Masse selber ist unveränderlich bei 130° und wahrscheinlich bei noch viel höherer Temperatur. Durch langes Kochen mit Wasser kann sie sich mit unlöslichen Basen, wie Zinkoxyd und Magnesia, zu Salzen vereinigen. Gautier giebt ihr die Formel  $C_3H_3N_3O$ . Als fünften Theil erwähnt Gautier eine kleine Menge eines Körpers von pechartiger Consistenz, unlöslich in concentrirten Säuren. Gautier verdreifacht die empirische

Formel  $C_3H_3N_3O$  (Azulmsäure), weil nämlich die Zusammensetzung des Silberniederschlags der Formel  $C_3H_3AgN_3O_3$  entspricht, und giebt dem Azulmin (Azulmsäure) die Constitutionsformel :



indem er darin eine polymere Cyanwasserstoffsäure annimmt.

Polymeres  
Cyanbromid.

A. Eghis (1) erhielt durch 8- bis 10 stündiges Erhitzen von frisch aus Cyanquecksilber und Brom bereitetem Cyanbromid auf 130 bis 140° in zugeschmolzenen Röhren ein *polymeres Cyanbromid*. Die farblosen wasserhellen Krystalle des Cyanbromids verwandeln sich hierbei in eine amorphe, von freiem Brom gelblich gefärbte Masse. Es wird hierbei etwas Cyan frei und eine gewisse Menge gewöhnliches Cyanbromid bleibt unverändert.

Reiner erhält man das Product, wenn man das Cyanbromid in Gegenwart von absolutem Aether der Digestion unterwirft. Das so erhaltene amorphe weiße Pulver ist unlöslich in Benzol und absolutem Alkohol, kaum löslich in wasserfreiem Aether. Schmelzpunkt über 300°, Siedepunkt noch höher. Es scheint nicht ohne Zersetzung flüchtig zu sein. Der Bromgehalt ist annähernd der gleiche, wie im Cyanbromid. Eghis glaubt, daß dem neuen Producte die Formel  $Cy_3Br_3$  zukomme, da dasselbe, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur in feuchter Luft (unter Entwicklung von Bromwasserstoff), als auch beim Erhitzen mit Wasser auf 100° in zugeschmolzenen Röhren, in Cyanursäure übergeht.

Cyansilber-  
ammoniak.

W. Weith (2) erhielt beim Behandeln der Cyantüre mit ammoniakalischer Silberlösung oder beim Erhitzen von Cyansilber mit Ammoniak eine Verbindung von der Formel

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 159; Zeitschr. Chem. 1869, 376; Bull. soc. chim. [2] XII, 352. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 380.

$\text{GNAg} \cdot \text{NH}_3$  in zolllangen, klinorhombischen Tafeln, welche eine Combination von Prisma und Basisfläche darstellen; häufig treten außerdem noch Domenflächen auf. Sie sind farblos und haben eine täuschende Aehnlichkeit mit Gypsblättchen. Für sich leicht zersetzbar, kann die Verbindung stundenlang mit Ammoniakflüssigkeit in zugeschmolzenen Röhren auf  $200^\circ$  erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden.

P. Weselsky (1) beschreibt die früher (2) nur kurz <sup>Doppelcyanverbindungen.</sup> erwähnten *Doppelcyanide* jetzt ausführlich.

*Barymsilbercyanür*,  $\text{BaCy}_2 \cdot 2 \text{AgCy} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — Es wurde dargestellt durch Einleiten von Blausäure in eine Mischung von kohlen. Silberoxyd und kohlen. Baryt (im Ueberschuß), wobei das Gefäß mit der Mischung in einem Wasserbad stand, bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung, Abfiltriren und Verdunsten in gelinder Wärme. Es bildet warzenförmig vereinigte, fast farblose Krystalle, mit bei  $100^\circ$  entweichendem Krystallwasser.

*Baryumzinkcyanür*,  $\text{BaCy}_2 \cdot \text{ZnCy}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , wurde aus einem Gemisch von Zinkvitriol und kohlen. Baryt durch Behandlung mit Blausäure erhalten. Farblose, außerordentlich schöne voluminöse Krystalle, die einen Durchmesser von einem halben Zoll erreichen können. Beim Liegen an der Luft zersetzen sie sich allmählig und überziehen sich mit einer pulverigen Schichte von kohlen. Baryt.

*Baryumpalladiumcyanür*,  $\text{BaCy}_2 \cdot \text{PdCy}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (schon von Rösler (3) beschrieben), erhalten aus Cyanpalladium, kohlen. Baryt und Blausäure. Mit Baryumplatincyanür isomorphe, schwach gelblich gefärbte Prismen.

*Baryumnickelcyanür*,  $\text{BaCy}_2 \cdot \text{NiCy}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ . — Unter Anwendung von Nickelvitriol erhalten. Sehr schöne Krystalle von der Farbe des sauren chroms. Kali's.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 588; Wien. Acad. Ber. (zweite Abthl.) LX, 261; Zeitschr. Chem. 1871, 16. — (2) Jahresber. f. 1868, 313. — (3) Jahresber. f. 1866, 291.

Doppelcyan-  
verbindun-  
gen.

*Baryumkupfercyanür*,  $\text{BaCy}_2 \cdot \text{Cu}_2\text{Cy}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . — Unter Anwendung von Kupfervitriol erhalten. Große farblose, der Zinkverbindung ähnliche Krystalle, die, an der Luft liegend, allmählig einen grünen Ueberzug erhalten. (Das aus der Mutterlauge in asbestähnlichen Krystallen anschliessende Salz wurde nicht näher untersucht.) — *Baryumcadmiumcyanür*,  $2(\text{BaCy}_2) \cdot 3(\text{CdCy}_2) \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . — Das völlig farblose und gut krystallisirte Salz, am Besten bei Anwendung des Cadmiumsulfats erhalten, ist das am Leichtesten zersetzliche von den genannten Salzen. — *Kobaltidcyanbaryum*,  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Cy}_{12} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ . — Zu seiner Darstellung wurde Kobaltvitriol benutzt. Lichtgelbe Krystalle (1) durch langsames Verdunsten erhalten. Durch doppelte Umsetzung wurden hieraus folgende Salze dargestellt: *Natriumkobaltcyanid*,  $\text{Na}_6\text{Co}_2\text{Cy}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . — Farblose durchsichtige voluminöse Krystalle von mehr als einem halben Zoll Durchmesser. — *Ammoniumkobaltcyanid*,  $(\text{NH}_4)_6\text{Co}_2\text{Cy}_{12}$ . — Große und rein entwickelte Krystalle in Form geschobener Tafeln, mit einem Stich ins Gelbe. — *Phenylammoniumkobaltcyanid*,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_6\text{Co}_2\text{Cy}_{12}$ . Die Krystalle sind von außerordentlicher Schönheit und können 3 bis 4 Zoll Durchmesser erreichen. Sie sind selten ganz farblos und haben das Aussehen eines mehr oder minder gefärbten Rauchtopases. — *Toluylammoniumkobaltcyanid*,  $(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})_6\text{Co}_2\text{Cy}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . — Salpeterähnliche, fast farblose Krystalle. W e s e l s k y ermittelte aus der Ammonium- und Phenylammoniumverbindung durch Glühen der bei  $100^\circ$  getrockneten Substanz, successive in einem Luft-, Sauerstoff- und Wasserstoffstrom, wobei Kobalt metallisch zurückbleibt, das Aequivalent des letzteren = 29,48. Nach der Methode der Aequivalentbestimmung des Kobalts, deren sich W i n k l e r (2) bediente, wobei dieser 29,496 fand, erhielt

(1) Vgl. Zwenger, Jahresber. f. 1847 u. 1848, 481. — (2) Jahresber. f. 1867, 289.



Weselsky die Zahl 29,42. — *Strontiumkobaltcyanid*,  $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Cy}_{12} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ , entspricht genau der Baryumverbindung, ist in Wasser sehr löslich und bildet außerordentlich große solide Krystalle. Doppelcyanverbindungen.

Weselsky hat weiter eine zweite Reihe von Kobaltidcyanverbindungen dargestellt und untersucht, welche im Ganzen drei Metalle oder diese ersetzende Radicale enthalten. Sie werden allgemein erhalten, indem man gemischte Lösungen der entsprechenden Doppelcyanide mit einander krystallisiren läßt. Die Verbindungen sind sämtlich von der größten Krystallisationsfähigkeit und schwach gelblich gefärbt.

*Natriumammoniumkobaltcyanid*,  $(\text{NH}_4)_4\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Cy}_{12}$ . — Die Verbindung ist eine der schwerlöslichsten dieser Reihe und wasserfrei. — *Kaliumkobaltcyanid* und *Ammoniumkobaltcyanid* sind isomorph und krystallisiren in wechselnden Verhältnissen mit einander. — *Calciumammoniumkobaltcyanid*,  $\text{Ca}_2(\text{NH}_4)_2\text{Co}_2\text{Cy}_{12} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ . — *Calciumkaliumkobaltcyanid*,  $\text{Ca}_2\text{K}_2\text{Co}_2\text{Cy}_{12} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . — *Strontiumammoniumkobaltcyanid*,  $\text{Sr}_2(\text{NH}_4)_2\text{Co}_2\text{Cy}_{12} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ . — *Strontiumkaliumkobaltcyanid*,  $\text{Sr}_2\text{K}_2\text{Co}_2\text{Cy}_{12} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . — *Baryumammoniumkobaltcyanid*,  $\text{Ba}_2(\text{NH}_4)_2\text{Co}_2\text{Cy}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — *Baryumkaliumkobaltcyanid*,  $\text{Ba}_2\text{K}_2\text{Co}_2\text{Cy}_{12} \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ . — *Baryumlithiumkobaltcyanid*,  $\text{Ba}_2\text{Li}_2\text{Co}_2\text{Cy}_{12} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ . — *Toluylyphenylammoniumkobaltcyanid*,  $[(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N})_4(\text{C}_6\text{H}_8\text{N})_2]\text{Co}_2\text{Cy}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . — Durch Zersetzung gleicher Theile einer Baryumkobaltcyanidlösung einerseits mit schwefels. Anilin, andererseits mit schwefels. Toluidin und Verdunstenlassen des vereinigten Filtrats in großen, zu Drusen verwachsenen, beryllartig gefärbten, leicht verwitternden Krystallen erhalten.

Weselsky hat weiter noch folgende Doppelcyanverbindungen erhalten :

*Baryumkobaltcyanid-Barythydrat*,  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Cy}_{12} \cdot \text{BaH}_2\text{O}_2$ , durch Verdunstenlassen einer Lösung von Baryumkobaltcyanid, versetzt mit überschüssiger klarer Aetzbarylösung,

Doppelcyan-  
verbindun-  
gen.

unter der Luftpumpe. Große, schwach gelblich gefärbte Krystalle von unbeständigem Character. Nicht umkrystallisirbar ohne theilweise Zersetzung. *Baryumkobaltcyanid-Chlorbaryum*,  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Cy}_{12} \cdot \text{BaCl}_2 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ . — Krystallisirenlassen einer gemischten Lösung von Baryumkobaltcyanid mit Chlorbaryum. Platten und Tafeln. *Phenylammoniumkobaltcyanid - Phenylammoniumoxydhydrat*,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_3\text{Co}_2\text{Cy}_{12} \cdot 2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO})$ . — Durch Sättigen einer Lösung von Phenylammoniumkobaltcyanid mit Anilin in der Wärme und nachheriges Erkaltenlassen. Das überschüssig aufgenommene Anilin scheidet sich hierbei wieder ab und die davon befreite klare Flüssigkeit giebt unter der Luftpumpe eine schwach gefärbte Krystallisation voluminöser verwachsener Prismen. Die Verbindung ist leicht zersetzlich in ihre Componenten und die wässrige Lösung derselben theilt mit den Lösungen des Phenylammoniumkobaltcyanids, sowie des Toluylammoniumkobaltcyanids die Eigenschaft, eine saure Reaction zu besitzen.

Rhodan Silber  
mit Ammoniak.

W. F. Gintl (1) hat die Krystallblättchen untersucht, welche auf Zusatz einer genügenden Ammoniakmenge zu der Lösung des Silberrhodanids in Rhodankalium oder Rhodanammonium entstehen. Dieselben wurden bis jetzt für Silberrhodanid angesehen, sind aber nach Gintl die Ammoniakverbindung des Silberrhodanids und besitzen die Zusammensetzung  $\text{GNSAg} + \text{NH}_3$ . Das Material zur Analyse wurde in der Art dargestellt, daß zu einer mit Ammoniak in größerem Ueberschusse versetzten Silbernitratlösung eine Auflösung von Kaliumrhodanid so lange zugeträufelt wurde, als noch eine Ausscheidung jener glänzenden Krystallschüppchen stattfand. Der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, mit ammonhaltigem Wasser gewaschen, zwischen Fließpapier rasch abgepresst und sofort in ein wohlverschließbares Gefäß gebracht.

(1) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LX, 474.

Dieselben Krystalle entstehen auch beim Auflösen von frisch gefälltem Silberrhodanid in warmem überschüssigem Ammoniak beim Erkalten. Man kann der Verbindung den Namen *Argyrammoniumrhodanid* beilegen und ihre Formel schreiben:  $\text{GNS} \cdot \text{NH}_3\text{Ag}$ . Sie ist unbeständig und verliert schon beim Liegen an der Luft ihren Ammoniakgehalt vollständig. Noch rascher findet diese Veränderung durch Einwirkung von Wasser statt. Ammoniak löst die Verbindung namentlich beim Erwärmen in grosser Menge auf, beim Verdünnen mit Wasser entsteht wieder eine Abscheidung von Silberrhodanid.

Rhodan Silber  
mit Ammo-  
niak.

Dieselben Krystalle wurden mit demselben Resultat auch von W. Weith (1) untersucht.

Wyrouboff (2) hat sich mit den *Ferrocyanmetallen* in chemischer und namentlich in krystallographischer Hinsicht beschäftigt. Die Salze wurden in der Regel durch Sättigen der Ferrocyanwasserstoffsäure mit den Metalloxyden oder kohlens. Salzen dargestellt. Um deutliche Krystalle namentlich leicht löslicher Salze zu erhalten, empfiehlt Wyrouboff folgendes Verfahren (von Scacchi). Die concentrirte warme Lösung wird in dem Krystallisationsgefäss mit einem Blatt Filtrirpapier und überdies mit einer grossen Glasplatte bedeckt. Nachdem sich die untere Fläche der Glasplatte mit Wassertropfen bedeckt hat, dreht man sie um, und wiederholt dies fünf- bis sechsmal, ohne das Gefäss zu erschüttern.

Ferrocyanide.

*Ferrocyanstrontium*,  $\text{Cy}_6\text{FeSr}_4, 15\text{H}_2\text{O}$ , ist in Wasser äusserst leicht löslich, wird aber beim Erkalten einer heissen Lösung auf 8 bis 10° in sehr schönen klinorhombischen Krystallen erhalten. Es giebt leicht übersättigte Lösungen.

*Ferrocyanatrium*,  $\text{Cy}_6\text{FeNa}_4, 12\text{H}_2\text{O}$ , läst sich, da es schwerer löslich als das Kaliumsalz ist, durch doppelten

(1) Aus Ber. der naturforsch. Gesellsch. v. Zürich, 1868, 267 in Zeitschr. Chem. 1869, 380. — (2) Ann. chim. phys. [4] XVI, 280; Bull. soc. chim. [2] XII, 98; Zeitschr. Chem. 1869, 369.

**Ferrocyanide.** Austausch desselben mit einem beliebigen Natronsalz darstellen. Das von Martius (1) beschriebene Doppelsalz von Ferrocyankalium mit Kali- und Natronnitrat konnte Wyruboff nicht erhalten; Er hält es deshalb für ein bloßes Gemenge. Das Natriumsalz bildet sehr gut ausgebildete durchsichtige Krystalle.

*Ferrocyanlithium*,  $\text{Cy}_6\text{FeLi}_4, 9 \text{H}_2\text{O}$ , ist äußerst zerfließlich, daher der Wassergehalt unsicher bestimmbar.

*Ferrocyanbaryum*,  $\text{Cy}_6\text{FeBa}_4, 6 \text{H}_2\text{O}$ , wurde durch doppelten Austausch aus dem Kaliumsalz mit einem großen Ueberschuß eines Baryumsalzes dargestellt. Es braucht zur Lösung etwa 1000 Th. Wasser bei  $15^\circ$  und 100 Th. bei  $75^\circ$ . Krystallsystem monoklinisch,  $a : b : c : 1,0017 : 1 : 0,9536$ . Axenwinkel  $ac = 72^\circ 48'$ .

*Ferrocyankalium*,  $\text{Cy}_6\text{FeK}_4, 3 \text{H}_2\text{O}$ . Dieses Salz wird allgemein als dem quadratischen Krystallsystem angehörig betrachtet; Wyruboff fand, daß kleine, aber vollkommen durchsichtige Krystalle, die man aus einer mit neutralem chroms. Kali versetzten Lösung des Salzes erhält, dem monoklinischen System angehören:  $a : b : c = 0,401 : 1 : 0,395$ ; Axenwinkel  $ac = 89^\circ 27'$ . Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop optisch zweiachsig; die scheinbare optische Einachsigkeit der gewöhnlichen Krystalle dieses Salzes erklärt Wyruboff durch die Annahme der Uebereinanderlagerung von Lamellen, in denen die Ebene der optischen Achsen der einen auf denen der anderen senkrecht stehen.

*Ferrocyancalcium*,  $\text{Cy}_6\text{FeCa}_4, 12 \text{H}_2\text{O}$ . — Es löst sich bei  $90^\circ$  in 0,66 Th. Wasser, krystallisirt leicht und schön im Vacuum, doch verwittern die Krystalle schon bei  $25$  bis  $30^\circ$ ; bei  $100^\circ$  gehen  $11\frac{1}{2}$  Mol. Wasser weg, der Rest erst bei beginnender Zersetzung. Krystallsystem triklinisch:

(1) Jahresber. f. 1866, 287.

$a : b : c = 1,2524 : 1 : 0,5345$ ; Axenwinkel :  $bc =$  <sup>Ferrocyanide.</sup>  $77^{\circ}12'$ ;  $ac = 75^{\circ}32'$ ;  $ab = 43^{\circ}6'$ .

*Ferrocyanstrontium*,  $Cy_6FeSr_4, 8 H_2O$ , wurde durch Krystallisation des oben beschriebenen Strontiumsalzes aus ferrocyanlithiumhaltiger Lauge durch Verdunsten über Schwefelsäure im Vacuum erhalten. Es bildet schöne triklinische Krystalle :  $a : b : c = 0,6753 : 1 : 0,2529$ ; Axenwinkel :  $bc = 84^{\circ}42'$ ;  $ac = 88^{\circ}34'$ ;  $ab = 63^{\circ}38'$ .

*Ferrocyanthallium*,  $Cy_6FeTl_4, 2 H_2O$ . Durch doppelten Austausch dargestellt, erhält man es bei langsamem Erkalten in kleinen äußerst glänzenden Krystallen des triklinischen Systems :  $a : b : c = 1,2562 : 1 : 0,547$ ; Axenwinkel :  $bc = 89^{\circ}23'$ ;  $ac = 80^{\circ}21'$ ;  $ab = 76^{\circ}20'$ .

*Ferrocyanrubidium*,  $Cy_6FeRb_4, 2 H_2O$ , ist dem vorhergehenden Salz isomorph. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur in weniger als seinem gleichen Gewicht Wasser löslich.

Wyrouboff bemerkt noch, daß bei dem Kochen von Ferrocyankalium mit Salmiak die Zersetzung nach folgender Gleichung stattfinde (?) :



Der Körper  $Cy_6Fe_2, 3 H_2O$  schlage sich als äußerst feines grünes Pulver nieder, das bei  $100^{\circ}$  getrocknet sich nicht verändere. Dasselbe grüne Pulver entstehe häufig aus den Ferrocyanverbindungen der Erdalkalimetalle, wenn sie in wässriger Lösung der Luft ausgesetzt werden, unter Freiwerden von Blausäure. Die Krystalle sind in diesem Falle grün gefärbt und werden erst durch *zweimaliges* Umkrystallisiren gelb.

Eine ammoniakalische Lösung von salpeters. Kobalt-<sup>Ferrocyan-</sup>oxydul giebt, nach F. Curda (1), mit Ferrocyankalium einen schön grünen Niederschlag, der auf Zusatz eines <sup>kobalt.</sup>

(1) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LVIII, 149; Zeitschr. Chem. 1869, 369; Bull. soc. chim. [2] XII, 851.

großen Ueberschusses von Ammoniak sich in ein rosenrothes krystallinisches Pulver  $\text{Cy}_6\text{FeGo}_2 \cdot 12\text{NH}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$  verwandelt. Mit der Zeit verwandelt es sich in eine braune, in Säuren fast ganz lösliche Masse. Behandelt man die Krystalle mit viel Wasser, so erhält man sogleich eine dunkelgrüne Masse von der Zusammensetzung  $\text{Cy}_6\text{FeGo}_2 \cdot 8\text{NH}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ .

Cyaneisenverbindungen.

G. Wyrouboff (1) bemerkt, daß die Angaben von Reindel (2) über die Cyaneisenverbindungen mehrere Irrthümer enthalten. Zunächst bestreitet Er, daß man durch doppelte Zersetzung zwischen einer Kupferoxydlösung und Ferrocyankalium im Allgemeinen einen kaliumhaltigen Niederschlag erhalte, außer bei Anwesenheit eines großen Ueberschusses von Blutlaugensalz. Ferner enthalte das von Reindel beschriebene Salz  $\text{CfyNa}_3\text{K}$  nicht 9 sondern 12 Mol. Krystallwasser; seine Form sei fast genau übereinstimmend mit der des *Natriumdoppelsalzes*  $\text{CfyNa}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ .

Das aus Ferridcyankalium und salpeters. Natron erhaltene Salz  $\text{CfyKNa}_2$  habe vielmehr die Formel  $\text{CfyK}_2\text{Na}$  und stimme krystallographisch wesentlich mit dem Ferridcyankalium überein.

Reindel (3) erwiedert auf diese Bemerkungen, indem Er festhält, daß das in der Kälte anschießende Ferridcyankaliumnatrium stets 2 At. Natrium auf 1 At. Kalium enthalte, wie denn auch das Kaliumstrontiumdoppelsalz auf 1 At. Kalium 2 Aeq. Strontium enthalte und durch Zerlegung mit schwefels. Natron das früher beschriebene Salz gebe. Er behauptet ferner, daß eine Lösung von  $\text{CfyK}_4$  mit  $3\text{CuCl}$  vollständig gefällt werde, sowie daß bei Anwendung von mehr Kupferlösung ein Theil des Kupfers in Lösung bleibe.

(1) Bull. soc. chim. [2] XII, 98. — (2) Jahresber. f. 1867, 371; f. 1868, 301. — (3) Zeitschr. Chem. 1870, 147.

Ein sehr wichtiger Punkt wird bei diesen Discussionen vollständig unberücksichtigt gelassen. Bringt man nämlich die Ferrocyankaliumlösung allmählig zu der Kupferlösung, so ist der Niederschlag wesentlich verschieden von dem, welcher sich bildet, wenn die Kupferlösung allmählig zur Ferrocyankaliumlösung gefügt wird. Letzterer Niederschlag enthält stets Kalium, ersterer kann kalifrei sein.

W. F. Gintl (1) erhielt durch rasches Verdunsten einer Lösung von Ferridcyansilber in Ammoniakflüssigkeit eine Verbindung von Ferridcyansilber mit Ammoniak von der Zusammensetzung  $\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}\text{Ag}_8 + 3\text{NH}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  in kleinen Krystallen (2). Diese besitzen nach dem Waschen und völligem Trocknen, das sie ohne Veränderung zu erleiden vertragen, einen ausgezeichneten Glanz und zeigen im reflectirten Lichte eine dunkelbraune, fast schwarze Farbe, während sie im durchfallenden Lichte prächtig granatroth erscheinen. Sie sind ziemlich leicht zerreiblich und liefern ein dunkel orangerotes Pulver. Spec. Gewicht 2,42 bis 2,47 bei 14°,2. In kaltem wie in heißem Wasser fast völlig unlöslich, wird diese Verbindung jedoch durch letzteres theilweise zersetzt, indem sie einen Theil ihres Ammoniakgehaltes abgiebt, welcher bei länger fortgesetztem Erhitzen auf die Ferridcyanverbindung reducirend wirkt. Verdünnte Säuren entziehen der Verbindung den gesamten Ammoniakgehalt. Durch concentrirte Säuren wird die Verbindung in derselben Weise wie Ferridcyansilber zersetzt. Kali- oder Natronlauge zersetzen die Verbindung schon in der Kälte unter Abscheidung von grauem Silberoxyd und Bildung eines Ferridcyanalkali's. Bei längerer Dauer der Einwirkung, noch leichter beim Erhitzen erfolgt

Ferridcyan-  
silber und  
Ammoniak.

(1) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LIX, 554; J. pr. Chem. CVIII, 109; Zeitschr. Chem. 1869, 702; Bull. soc. chim. [2] XIII, 424. — (2) Nach der Messung von v. Zepharovich [Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LIX, 797] gehören sie dem monoklinen Krystallsystem an; Axenverhältniß  $a : b : c = 0,9994 : 1 : 0,7670$ ; Axenwinkel  $ac = 85^\circ 25'$ .

weitere Zersetzung unter Abscheidung von Eisenoxyd in Lösung geht Cyansilber-Cyanalkali.

Mit der eben beschriebenen Verbindung tritt, namentlich bei Einwirkung des Lichts oder beim Erwärmen, unter Abspaltung von Stickgas eine Verbindung von Ferrosilber mit Ammoniak in Gestalt eines weissen Niederschlages auf (1), welche sich leicht durch Abschlämmen der Krystallen der Ferridcyansilberverbindung trennen lassen.

Dieser Körper entsteht auch direct aus der Ferridcyansilberverbindung, wenn man deren gelb gefärbte ammoniakalische Lösung erhitzt oder der Einwirkung des Lichts aussetzt.

Die oben erwähnte, gleichzeitig mit Ferridcyansilberionien auftretende Ferrocyan Silber-Ammoniakverbindung

wird nach W. F. Gintl auch erhalten (2), wenn man zu einer mit Ammoniak im Ueberschusse versetzten Lösung von Silbernitrat Ferrocyankalium zufügt. Es entsteht sofort ein schwerpulveriger weisser Niederschlag von krystallinischer Beschaffenheit, welcher selbst in kochendem Wasser äusserst schwer löslich ist und auch in einem grösseren Ammoniaküberschusse nur sehr spärlich aufgelöst wird. Dieselbe Verbindung bildet sich auch bei der Einwirkung von Ammoniak auf feuchtes Ferrocyan Silber. Ueber Aetzkalk getrocknet hat sie die Zusammensetzung  $\text{Cy}_6\text{FeAg}_4 + 2\text{NH}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Die Verbindung zerfällt schwach nach Ammoniak. Bei Temperaturerhöhung auf  $100^\circ$  und wenig darüber bleibt ihre Farbe unverändert, diese geht jedoch bei weiterem Erhitzen in Braun, zuletzt in Schwarz über. Die Bildung des Ferrocyan Silberionien steht im Widerspruch mit der Angabe Wittn's (3), dass das Ferrocyan Silber sich in Aetzammoniak

(1) Vgl. Monthier im Jahresber. f. 1847 u. 1848, 478. — Ann. Acad. Ber. (zweite Abth.) LX, 470. — (2) Gmelin's Handbuch, vierte Aufl., IV, 427.



zu einer opalisirenden Flüssigkeit auflöse. (Vgl. unten die Angabe von Weith.)

W. Weith (1) fand, daß die Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Ferrocyan Silber (2) eine sehr geringe ist, eben so wenig gelang es ihm, eine vollständige Zersetzung des Ferrocyan Silbers mit Kalihydrat herbeizuführen. Die Zersetzung des Ferrocyan Silbers gelingt vollständig, wenn dasselbe mit Ammoniakflüssigkeit gekocht wird und erfolgt nach der Gleichung  $\text{Cy}_6\text{FeAg}_4 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{FeO} + 4\text{AgCy} + 2\text{NH}_4\text{Cy}$ . Da man gewöhnlich als entscheidendes Merkmal des Ferrocyan Silbers seine Unlöslichkeit in Ammoniakflüssigkeit angiebt, so kann die Unkenntnis dieser Thatsache in der qualitativen Analyse leicht die Quelle von Irrthümern werden, namentlich bei Anwendung erwärmter Flüssigkeiten, oder bei selbst kurzem Stehenlassen des Ferrocyan Silber Niederschlags mit Ammoniakflüssigkeit.

Ferrocyan-  
silber und  
Ammoniak.

Bringt man Ferrocyan Silber mit ammoniakalischer Silbernitratlösung zusammen, so wird Eisenoxyd abgeschieden, in Lösung geht alles Cy als Cyansilber; ähnlich verhalten sich Ferrocyan Kalium, Ferridcyan Kalium, Berlinerblau u. s. w. Auch Kobaltidcyan Kalium, welches der Einwirkung des Quecksilberoxyds widersteht, macht hiervon keine Ausnahme, wenn man bei der Einwirkung eine Temperatur von  $150^\circ$  anwendet. Die Reaction ist immer so glatt, daß sie zur quantitativen Bestimmung des Cyans verwendet werden kann. Man bedient sich hierbei geeignet zugeschmolzener Röhren, und erhitzt diese etwa vier bis fünf Stunden im Wasserbade.

Gintl (3) hat gefunden, daß das *Ferridcyanblei* nicht, wie Gmelin (4) angiebt, wasserfrei, sondern wasserhaltig an-

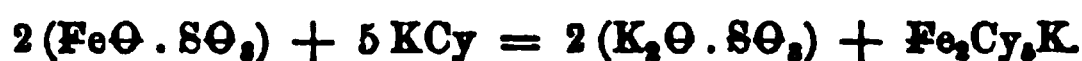
Ferridcyan-  
blei.

(1) Aus der Vierteljahrsschrift der naturf. Ges. in Zürich 1868 in Zeitschr. Chem. 1869, 381. — (2) Vgl. H. Rose, Jahresber. f. 1862, 613. — (3) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LIX, 800. — (4) Gmelin's Handbuch III, 396.

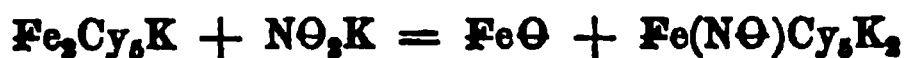
schiefst ( $\text{Cy}_{12}\text{Fe}_2\text{Pb}_3 + 16\text{H}_2\text{O}$ ), nach dem Trocknen bei  $110^\circ$  aber wasserfrei ist. Aus kalkhaltigem Bleizucker dargestellt enthalten die Krystalle, ohne wesentliche Formveränderung, etwa 1 pC. Calcium. Nach den Messungen von v. Zepharovich gehören sie dem monoklinischen Krystallsystem an; Axenverhältnisse  $a : b : c = 1,0680 : 1 : 0,6658$ , Axenwinkel  $ac = 71^\circ 32' 33''$ .

Nitroprusside.

Fresenius (1) hatte gefunden, daß der durch Cyankalium in überschüssiger Eisenoxydullösung entstehende Niederschlag annähernd die Zusammensetzung  $\text{FeCy}_2$  hat, daß jedoch stets Cyankalium in wechselnder Menge mitfällt. In neueren Versuchen ermittelte G. Städeler (2), daß zur völligen Ausfällung des Eisenoxyduls (als schwefels. Salz angewendet) auf 1 Aeq. desselben 1,3135 Aeq. Cyankalium (Mittelzahl aus sechs Versuchen) erforderlich sind, was dem Verhältniß von 3 : 4 Aeq. oder auch 4 : 5 sich nähert. In Betracht, daß stark verdünnte Eisenoxydullösungen mit Cyankalium überhaupt keinen Niederschlag mehr geben und mithin mehr Cyankalium als zur Bildung des orangefarbenen Niederschlags nöthig ist, zugegeben wurde, nimmt Städeler das Verhältniß von 4 : 5 als das wahrscheinlichere an, und giebt daher folgende Umsetzungsgleichung :



Der Niederschlag löst sich beim Erhitzen mit einer Lösung von salpetrigs. Kali leicht unter Abscheidung von *Eisenoxyd* auf und die Lösung enthielt reichliche Mengen von Nitroprussidkalium. Nach der Gleichung :



hätte man zwar die Abscheidung von *Eisenoxydul* erwarten sollen, aber die oxydirende Wirkung des salpetrigs. Kali's, als auch der Nitroprusside erklären das Auftreten

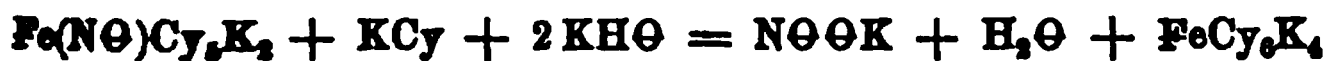
(1) Jahresber. f. 1858, 284. — (2) Ann. Chem. Pharm. CLI, 1; Zeitschr. Chem. 1869, 558; Bull. soc. chim. [2] XIII, 46.

von Eisenoxyd vollkommen. Gleichzeitig wurde Ammoniak Nitroprusside. frei, wie dies stets der Fall ist, wenn eine Auflösung eines Eisenoxydulsalzes mit salpetrigs. Kali und überschüssigem Alkali erwärmt wird :



In saurer Lösung wird dagegen Eisenoxydhydrat abgeschieden, unter Freiwerden von *Stickoxyd*. Die Nitroprusside wirken in *alkalischer Lösung* noch kräftiger oxydirend. Eine Eisenoxydullösung scheidet schon in der Kälte, beim Schütteln mit alkalisch gemachter Nitroprussidlösung, sämtliches Eisen als Oxydhydrat ab (auf 1 Äquivalent Nitroprussidverbindung 3, 4 oder mehr Äquivalente Eisenoxydulsalz). Die Bildung von Nitroprussidsalzen findet ferner statt, wenn auch nur in geringem Maasse, durch 24 stündiges Stehenlassen, oder kurzes Erhitzen einer alten, durch die Einwirkung der Luft gelb und alkalisch gewordenen Ferrocyankaliumlösung mit salpetrigs. Kali.

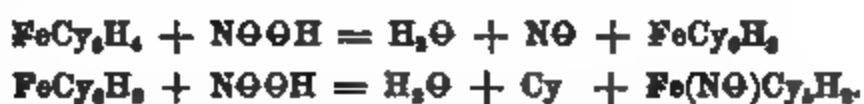
Städeler widerlegt die Angabe Hadow's (1), daß sich bei Erhitzen von Kalihydrat und Cyanwasserstoff mit Nitroprussidkalium neben salpetrigs. Kali Ferridcyankalium bilde, indem Er folgende, auf maßanalytische Versuche gestützte Zersetzungsgleichung angiebt :



Er weist weiter die Unnöthigkeit des Vorhandenseins von Quecksilberchlorid bei der Bildung des Nitroprussidkaliums, nach Hadow aus Ferridcyankalium, Quecksilberchlorid, Essigsäure unter Zusatz von salpetrigs. Kali nach, beides Thatsachen, welche die von Hadow für die Nitroprussidwasserstoffsäure aufgestellte Formel unwahrscheinlich machen. Die Versuche Städeler's ergeben, daß diese Säure ein Product der Einwirkung der salpetrigen

(1) Jahresber. f. 1866, 289.

re auf Ferridcyanwasserstoffsäure ist. Hiermit stimmt Beobachtung Playfair's (1) überein, wonach bei der Wirkung von Salpetersäure auf Ferrocyankalium nur fangs sich Stickoxyd entwickelt, während dieses später gut wie vollständig verschwindet und der Bildung einer kleinen Menge Cyangas Platz macht. Städeler giebt für die beiden Zersetzungsgleichungen an :



Städeler stellt eben so die Richtigkeit der Formel Weith's (2) für die Nitroprusside in Abrede. Er hebt eben dieselbe hervor, daß, da bei der Bildung der Nitroprusside aus Ferrocyankalium zuerst Ferridcyankalium entsteht, also das Eisen aus dem Zustand des Oxyduls in den Zustand des Oxydes übergehe, es nicht wahrscheinlich scheint, daß das angewendete Oxydationsmittel wieder eine Reduction herbeiführe. Gegen die Annahme eines Ferrocyanradicals neben einem Ferridcyanradical (wie es

Weith's Formel liegt  $\left. \begin{array}{l} 5 \text{FeCy}_6 \\ (\text{N}\Theta)_5 \text{FeNa}_{12} \end{array} \right\} + 10 \text{H}_2\Theta$ ) spricht

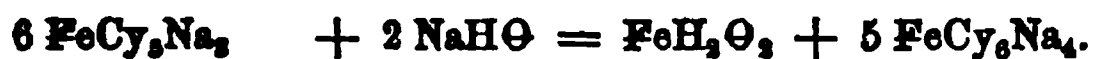
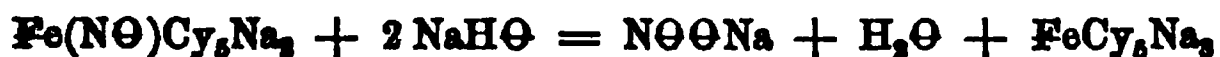
gegen die Angabe Playfair's, daß ein Strom Chlorgas bei der Lösung der Nitroprusside keine Veränderung herbeibringt. Eben so wenig erleidet, entgegen den Angaben von Cloëz und Guignet (3), eine angesäuerte Lösung von Nitroprussidnatrium durch übermangans. Kali eine Zersetzung. Endlich spricht auch das von Städeler beobachtete bedeutende Oxydationsvermögen der Nitroprusside gegen das Vorhandensein von Ferrocyan. Städeler giebt an, daß das von Feldhaus (4) empfohlene und von Weith zur Bestimmung der salpetrigen Säure befolgte Verfahren leicht zu Irrthümern führen könne. Er selber

(1) Jahresber. f. 1849, 298. — (2) Jahresber. f. 1868, 308. — (3) Jahresber. f. 1858, 172. — (4) Jahresber. f. 1862, 579.

benutzte das Verfahren von Saint-Gilles (1) zur Bestimmung der salpetrigen Säure, verbessert durch die Anwendung einer Lösung von zweifach-oxals. Kali in Wasser, an Stelle des Eisenvitriols, nachdem Er zuvor durch Einwirkung von Cyankalium und Natronhydrat auf Nitroprussidnatrium Kaliumnitrit und Ferrocyanat bildete, und letzteres, sowie überschüssiges Cyankalium, durch eine Lösung von salpeters. Silberoxyd fällte. Er fand hierdurch im Nitroprussidnatrium 10,1 pC. N $\Theta$ , übereinstimmend mit der Gerhardt'schen Formel :



Die Lösungen der Nitroprusside zeichnen sich durch grofse Unbeständigkeit aus und zersetzen sich leicht bei anhaltendem Kochen, durch Einwirkung des Sonnenlichtes und auch im Dunkeln bald. Städeler stellt für die Zersetzung des Nitroprussidnatriums durch Natronhydrat zwei Gleichungen, welche die beiden Phasen der Zersetzung darstellen, auf :

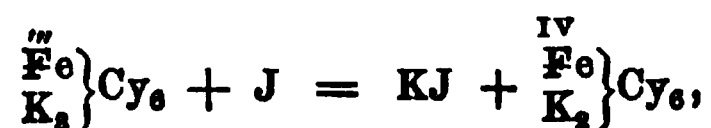


Das hier auftretende Cyaneisennatrium ist dem orangefarbenen Cyaneisenkalium ( $\text{Fe}_2\text{Cy}_5\text{K}$ ) entsprechend zusammengesetzt, man hat sich darin nur 1 Fe durch 2 K ersetzt zu denken. Das schon erwähnte Verhalten des Eisenoxyduls bei Gegenwart von Nitroprussiden und salpetrigs. Salzen erklärt das Auftreten von Eisenoxyd statt Eisenoxydul. Durch Versuche fand Städeler, dafs das salpetrigs. Salz, je nach der Concentration der Lösung, dem Gehalt an freiem Natron und dem Grad der Erhitzung, bald einen wesentlichen, bald auch nur einen ganz untergeordneten, oder gar keinen Theil an der Oxydation nimmt. Unter den Producten der Zersetzung des Nitro-

(1) Jahresber. f. 1858, 583.

Nitroprus-  
side.

prussidnatriums durch Natron tritt stets Ferrocyannatrium auf. Bezüglich der chemischen Constitution der Nitroprusside schließt sich Städeler der schon von Playfair ausgesprochenen Ansicht an, daß sie von einer bis jetzt unbekannten Eisencyanwasserstoffsäure (Superferridcyanwasserstoffsäure) abgeleitet werden müssen. — Durch Eintragen von Jod in Ferridcyankalium erhielt Städeler beim Erhitzen bis nahe zum Sieden eine grün-braune Lösung, woraus sich durch Weingeist ein krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Salz abscheiden läßt. Die concentrirte Lösung desselben, welche eine dunkel-blaugrüne Farbe besitzt, nimmt beim Verdünnen eine eigenthümlich röthliche oder violette Färbung an. Die Lösung desselben in Alkali wird beim Kochen unter Abscheidung eines sehr roth gefärbten Eisenoxyds zersetzt. Obgleich Städeler diese Verbindung nicht näher untersuchte, hält Er sie für Superferridcyankalium, entstanden nach der Gleichung :



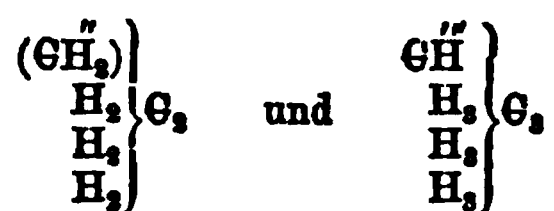
welche in sehr einfacher Beziehung zu dem Nitroprussidkalium steht. Städeler bemerkt, wie successiv das Atom Eisen 2-, 3- und 4werthig erscheine, beim Uebergang von Ferrocyankalium in die Ferridcyan- und Nitroprussidverbindung.

Kohlen-  
wasserstof-  
fe, Alkoho-  
le und de-  
ren Substi-  
tutionspro-  
ducte.Allgemei-  
nes.Constitution  
der Kohlen-  
wasserstoffe.

H. Kolbe (1) hat Seine Ansichten über die Constitution der Kohlenwasserstoffe ausführlich dargelegt. Wir müssen in Betreff derselben auf die Abhandlung verweisen und wollen nur hervorheben, daß Kolbe ganz im Sinne

(1) In der Schrift : Ueber die chemische Constitution der organischen Kohlenwasserstoffe, Braunschweig 1869. Im Ausz. Chem. Centr. 1869, 321 bis 333.

der älteren Typentheorie (1) die gesättigten Kohlenwasser-  
 stoffe zunächst von der Grundform  $\text{C} \begin{Bmatrix} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{Bmatrix}$  durch Vertretung  
 von H durch  $\text{GH}_3$ ,  $\text{G}_2\text{H}_5$ ,  $\text{G}_3\text{H}_7$  u. s. w. ableitet. Aehnlich  
 wie nun Gerhardt polymere Typen, z. B.  $\begin{Bmatrix} \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{Bmatrix} \text{O}_2$  und  
 $\begin{Bmatrix} \text{H}_3 \\ \text{H}_3 \end{Bmatrix} \text{O}_3$  annahm, setzt Kolbe auch die Möglichkeit von  
 polymeren *Carbolen*, z. B. :



voraus. Das *Benzol* gehöre z. B. zu den Tricarbolen, und zwar  
 enthalte es dreimal GH an der Stelle von  $3\text{H}_3$ , so daß seine  
 Constitutionsformel :



wird. Diese Formeln unterscheiden sich meistens nur durch  
 die gewählte Schreibweise von den gewöhnlich jetzt ge-  
 brauchten und drücken dann keine besondere Auffassung aus.

M. Berthelot (2) theilt jetzt die Resultate Seiner  
 schon früher (3) kurz erwähnten Untersuchungen über die  
 Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Kohlenwasser-  
 stoffe ausführlicher mit. Die analytischen Resultate wer-  
 den inzwischen auch hierbei nicht mitgetheilt, sondern  
 Berthelot begnügt sich, die chemischen Formeln, welche  
 Er annimmt, anzugeben. Zunächst wurde das bei der Be-  
 reitung des Aethylens aus Weingeist als Nebenproduct auf-

Constitution  
der Kohlen-  
wasserstoffe.

Reduction der  
Kohlenwas-  
serstoffe.

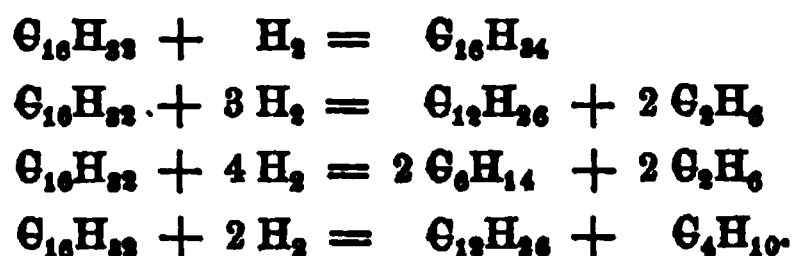
(1) Vgl. z. B. Strecker's Lehrb. der organ. Chemie, vierte Aufl.,  
 S. 40. — (2) Bull. soc. chim. [2] XI, 3. — (3) Vgl. Jahresber. f.  
 1867, 342.

Reduction der  
Kohlenwas-  
serstoffe.

treten Aetherol (1), dem Er nach seinem Siedepunkt (280°) die Formel  $C_{16}H_{32}$  giebt, der Untersuchung unterworfen. Es wird von rauchender Salpetersäure unter heftiger Einwirkung vollständig gelöst, von gewöhnlicher Salpetersäure verharzt, ohne Bildung fetter Säuren. Brom verwandelt es, unter Entwicklung von Bromwasserstoff, in ein schweres Oel. 1 Theil Aetherol wurde mit 250 Th. Jodwasserstoff (spec. Gew. 2) auf 280° erhitzt, und nach dem Oeffnen auf 1 Grm. Aetherol 8,6 Grm. Jod und 570 CC. Gas (bei 0° und 760 MM.) erhalten, bestehend aus 430 Wasserstoff und 140 Aethylwasserstoff. Die durch  $C_{16}H_{32}$  ausgedrückte Menge des Kohlenwasserstoffs hat hiernach 6,7 Atome Wasserstoff aufgenommen.

Außer den gasförmigen Producten waren auch mehr oder weniger flüchtige Flüssigkeiten entstanden, welche sämmtlich den gesättigten Kohlenwasserstoffen angehörten. Durch fractionirte Destillation will Berthelot folgende Körper isolirt haben. *Hexadecylenwasserstoff*  $C_{16}H_{34}$ , bei 280° siedend, in relativ kleiner Menge; *Duodecylenwasserstoff*  $C_{12}H_{26}$ , gegen 200° siedend, entsteht reichlich. *Hexylenwasserstoff*  $C_6H_{14}$  siedet bei 70° und entsteht eben so reichlich wie der vorhergehende. Endlich wurde eine kleine Menge einer sehr flüchtigen Flüssigkeit beobachtet, welche vermuthlich  $C_4H_{10}$  war.

Berthelot entwickelt zur Erklärung der Bildung dieser Kohlenwasserstoffe folgende Gleichungen :



Die der *Polypropylenreihe* entsprechenden Kohlenwasserstoffe erhielt Berthelot durch Auflösen von Propylen in Schwefelsäure und Verdünnen der Lösung mit Wasser

(1) Vgl. Gmelin's Handbuch V, 586.



in Gestalt einer durchdringend riechenden Oelschicht abgeschieden. Die flüchtigeren Theile gingen durch langes Stehen verloren, und aus dem über 200° siedenden Theil wurden folgende Kohlenwasserstoffe isolirt. Reduction der Kohlenwasserstoffe.

Der bei 200 bis 220° übergegangene Theil hatte die Zusammensetzung einer Mischung von  $C_nH_{2n}$  und  $C_{12}H_{26}$ . Nach Zerstörung des Theils  $C_nH_{2n}$  durch rauchende Salpetersäure blieb der gesättigte Kohlenwasserstoff  $C_{12}H_{26}$  zurück, der durch rauchende Schwefelsäure nicht angegriffen wurde. Der zwischen 250 und 260° übergehende Theil bestand wesentlich aus  $C_{15}H_{32}$ , gemengt mit  $C_nH_{2n}$ , welche letztere durch Behandlung mit concentrirter Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure zerstört wurden. Zwischen 260 und 280° destillirte endlich ein durch Salpetersäure und Schwefelsäure fast ganz zerstörbarer Kohlenwasserstoff, dessen Zusammensetzung, wie Berthelot sagt (1), dem *Pentapropylen*  $C_{15}H_{30}$  entsprach. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe sind nach Berthelot's Ansicht hierbei durch die schweflige Säure gebildet worden, welche letztere in Folge secundärer Reactionen entstanden war.

Das Gemenge, welches wie oben erwähnt zwischen 200 und 220° siedete, wurde mit 70 Th. Jodwasserstoff auf 275° erhitzt und dadurch vollständig in gesättigte Kohlenwasserstoffe, hauptsächlich in  $C_{12}H_{26}$  verwandelt. Eben so gab der zwischen 260 und 280° siedende Theil bei gleicher Behandlung gesättigte Kohlenwasserstoffe, worunter  $C_{15}H_{32}$ , zwischen 250 bis 260° siedend, das Hauptproduct bildet.

Aus der *Polyamylenerie* wurde das *Diamylen*  $C_{10}H_{20}$ , aus Amylalkohol dargestellt, mit 20 Th. Jodwasserstoff auf 275° erhitzt. Auf 0,4 Grm. Diamylen wurde 4,1 Grm. Jod und 290 CC. Gas (hauptsächlich Wasserstoffgas mit

(1) Alle Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  besitzen bekanntlich die gleiche Zusammensetzung.

Reduction der  
Kohlenwas-  
serstoffe.

wenig Kohlenwasserstoff) erhalten. 1 Mol. Diamylen nimmt hiernach nahezu 2 At. Wasserstoff auf. Als Hauptproduct wurde  $C_{10}H_{22}$  als zwischen 150 und 160° siedende Flüssigkeit erhalten, die weder durch Brom noch durch rauchende Schwefelsäure oder Salpetersäure angegriffen wird. In kleiner Menge scheint auch  $C_5H_{12}$  dabei aufzutreten.

Berthelot hat ferner die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf *Terpentinöl* und dessen *Isomere* untersucht. Ersteres gab beim Erhitzen mit 60 Th. Jodwasserstoff auf 275° nach 24 Stunden als Hauptproduct *Decylenwasserstoff*  $C_{10}H_{22}$ , welches zwischen 155 und 162° überdestillirte, der Einwirkung der Salpetersäure widerstand und in der Kälte von Brom nicht angegriffen wurde. In geringerer Menge wurde ein schon gegen 40° siedendes Oel erhalten, welches in seinen Eigenschaften mit dem *Amylwasserstoff*  $C_5H_{12}$  übereinstimmte. In der Retorte blieb ein wenig von einer zähen Flüssigkeit zurück, welche das allgemeine Verhalten der gesättigten Kohlenwasserstoffe zeigte.

Beim Erhitzen von Terpentinöl mit 20 Th. Jodwasserstoff auf 200 bis 250° während einiger Stunden wurde neben geringen Mengen leichter flüchtiger Körper (der Benzolreihe angehörig) zunächst ein gegen 165° siedender Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{18}$ , von starkem lauchartigen Geruch erhalten, welcher von gewöhnlicher Schwefelsäure in der Kälte nicht angegriffen wird, in rauchender Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen sich zu einer Sulfosäure löst. Rauchende Salpetersäure nitriert ihn in der Kälte ohne Entwicklung rother Dämpfe. Brom greift ihn unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure an und giebt damit farblose Krystallnadeln. Ferner wurde ein bei 170 bis 175° siedender Kohlenwasserstoff  $C_{10}H_{20}$  erhalten, den Berthelot *Terpilenwasserstoff* nennt. Er widersteht noch kräftiger, als der vorhergehende, der Einwirkung der Schwefelsäure und Salpetersäure, wird von letzterer beim Kochen allmählig oxydirt und von rauchender Schwefelsäure beim Erhitzen in ein zähes Product verwandelt. Brom greift ihn nur lang-

sam an. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff auf  $280^{\circ}$  geht er in Decylenwasserstoff über. Reduction der Kohlenwasserstoffe.

Die hierbei auftretenden gasförmigen Producte bestehen aus 57 Th. Wasserstoff und 43 Th. Propylwasserstoff.

Beim Erhitzen von Terpentinöl mit 20 Th. Jodwasserstoff auf  $270^{\circ}$  während 24 Stunden entstehen, ausser den oben erwähnten Producten, der Benzolreihe angehörende Kohlenwasserstoffe in beträchtlicher Menge. Besonders glaubt Berthelot durch Nitrirung und darauf folgende Reduction Toluidin erhalten zu haben, wonach Er die Gegenwart von Toluol annimmt, sowie ferner die des Xylols.

Das krystallisirte *Camphen* (1) gab bei der Behandlung mit 52 Th. Jodwasserstoff bei  $280^{\circ}$  wesentlich *Decylenwasserstoff*  $C_{10}H_{22}$ , dem etwa  $\frac{1}{10}$  seines Gewichts Amylwasserstoff beigemengt war. Das *Tereben* von Deville (2) wurde mit 52 Th. Jodwasserstoff auf  $280^{\circ}$  erhitzt und hierbei neben dem gesättigten Kohlenwasserstoff  $C_{20}H_{42}$  in kleinen Mengen andere gesättigte Kohlenwasserstoffe, wie es schien  $C_8H_{18}$ ,  $C_7H_{16}$  und  $C_5H_{12}$  erhalten.

Die condensirteren Isomeren der Camphenreihe gaben bei gleicher Behandlung folgende Resultate. Das *Sesquitereben*  $C_{15}H_{34}$  (zwischen  $280$  und  $300^{\circ}$  siedend), mit 80 Th. Jodwasserstoff auf  $280^{\circ}$  erhitzt, gab als Hauptproduct einen gesättigten Kohlenwasserstoff  $C_{15}H_{32}$ , von Berthelot als *Pentadecylenwasserstoff* bezeichnet, der bei etwa  $260^{\circ}$  siedet, ausserdem in geringerer Menge  $C_{10}H_{22}$ ,  $C_5H_{12}$  und eine ansehnliche Menge eines gegen  $360^{\circ}$  siedenden Oels, das die Eigenschaften der gesättigten Kohlenwasserstoffe zeigt und vermuthlich der Formel  $C_{20}H_{42}$  entspricht.

Das *Cubebén*  $C_{15}H_{34}$  lieferte beim Erhitzen mit 56 Th. Jodwasserstoff auf  $280^{\circ}$  *Amylwasserstoff*  $C_5H_{12}$ , *Decylen-*

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 441. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1862, 457.

Reduction der  
Kohlenwas-  
serstoffe.

*wasserstoff*  $C_{10}H_{22}$ , *Pentadecylenwasserstoff*  $C_{15}H_{32}$  und ein bei  $360^{\circ}$  etwa flüchtiges Oel.

*Copaivaöl*, dessen Dampfdichte, unter einem Druck von  $0^m,140$  bei  $232^{\circ},5$  bestimmt, gleich 7,93 gefunden wurde, wonach Berthelot ihm die Formel  $C_{15}H_{24}$  giebt, gab mit Jodwasserstoff wesentlich dieselben Producte, wie das *Cubebén*. Das *Ditereben* (das Hauptproduct der Einwirkung von Fluorbor auf Terpentinöl), welches gegen  $360^{\circ}$  kocht, gab beim Erhitzen mit Jodwasserstoff als Hauptproduct einen öartigen, fast festen Kohlenwasserstoff, über  $330^{\circ}$  siedend, der das Verhalten der gesättigten Kohlenwasserstoffe zeigt, und hiernach die Formel  $C_{20}H_{42}$  erhält. Außerdem traten hierbei  $C_{15}H_{32}$ ,  $C_{10}H_{22}$  und  $C_8H_{18}$  in geringerer Menge auf.

Berthelot betrachtet hiernach alle Camphene als Polymere von *Teren*  $C_5H_8$ , welches ein Homologes des Acetylens und zwar *Methyläthylacetylen* sei.

Berthelot erwähnt noch, daß auch *Gutta-Percha* und *Cautschuk* beim Erhitzen mit Jodwasserstoff in gesättigte Kohlenwasserstoffe übergehen, die jedoch erst über  $360^{\circ}$  siedend und fast starr sind. Auch bei wiederholter Behandlung mit Jodwasserstoff werden sie nicht krystallinisch. *Paraffin* blieb bei gleicher Behandlung unverändert, woraus Berthelot schließt, daß es aus gesättigten Kohlenwasserstoffen bestehe, welche aber einer anderen Reihe als der des Steinöls zugezählt werden müßten.

Berthelot beschreibt weiter (1) die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf *einfach-* und *zweifach-salzs. Terpentinöl*, *Menthol*, *Borneocampher* und gewöhnlichen *Campher* (2). In allen Fällen erhielt Er *Terpilenwasserstoff*  $C_{10}H_{20}$ , *Decylenwasserstoff*  $C_{10}H_{22}$ , und etwas *Amylwasserstoff*  $C_5H_{12}$ ; er zeigte ferner, daß der so erhaltene Terpilenwasserstoff

(1) Bull. soc. chim. [2] XI, 98. — (2) Vgl. die von Weyl erhaltenen Resultate im Jahresber. f. 1868, 496.

bei abermaliger Behandlung mit Jodwasserstoff in Decylen-  
wasserstoff vollständig übergeht.

Reduction der  
Kohlenwas-  
serstoffe.

Berthelot liefs ferner 60 Th. Jodwasserstoffsäure auf 1 Th. Camphersäure (1) bei 270° einwirken. Es wurde hierbei auf 0,5 Grm. Camphersäure 5,1 Grm. Jod und 395 CC. Gas erhalten, das in 100 Th. 7 Kohlenoxyd, 91 Wasserstoff und 2,0 Kohlenwasserstoff enthielt. 1 Mol. Camphersäure hatte demnach 3 At. Wasserstoff aufgenommen. Der hierbei entstandene Kohlenwasserstoff  $C_8H_{18}$  destillirte vollständig zwischen 118 und 120°, und widerstand vollkommen der Einwirkung concentrirter Salpetersäure, rauchender Schwefelsäure und des Broms in der Kälte. Berthelot giebt daher folgende Gleichung für die Zersetzung der Camphersäure :



Da jedoch nur 3 At. Jod und 28 CC. Kohlenoxyd frei wurden, so müfste ungefähr die Hälfte der Camphersäure nach folgender Gleichung zersetzt worden sein :



Auffallender Weise giebt aber Berthelot gar *keine* Kohlensäure unter den bei der Zersetzung auftretenden Gasen an.

Indem Berthelot hiernach die wahrscheinlichen Constitutionen der Camphersäure discutirt, giebt Er derjenigen den Vorzug, welche sie als eine Verbindung von *Ameisensäure* und einer *Acetonsäure*  $C_9H_{16}O_3$  auffafst, in Analogie mit der Auffassung der *Milchsäure*, als einer Verbindung von Ameisensäure und Aldehyd.

In besonderen Abhandlungen (2) entwickelt Berthelot ausführlich Seine Ansichten über die Constitution der

(1) Vgl. Weyl, Jahresber. f. 1868, 495. — (2) Bull. soc. chim. [2] XI, 187, 855.

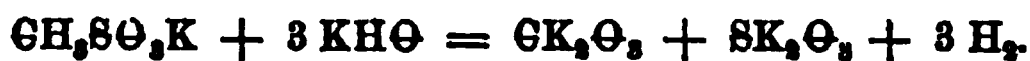
Camphene und der davon abstammenden Verbindungen, sowie der Kohlenwasserstoffe im Allgemeinen.

Sulfosäuren  
der Kohlen-  
wasserstoffe.

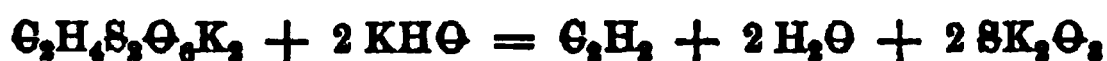
M. Berthelot (1) hat über die Zersetzung der Sulfosäuren der gesättigten Kohlenwasserstoffe beim Schmelzen mit Kalihydrat berichtet. Es entsteht hierbei ebenfalls schwefligs. Kali, aber keine Hydroxylverbindungen, wie bei den Sulfosäuren der aromatischen Körper, sondern ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Die *Aethylsulfosäure* zerlegt sich sehr glatt unter Freiwerden von *Aethylen* :



Die *Methylsulfosäure* sollte der Analogie nach *Methylen* geben, es bildet sich aber neben Wasserstoff kohlenst. und schwefligs. Kali :

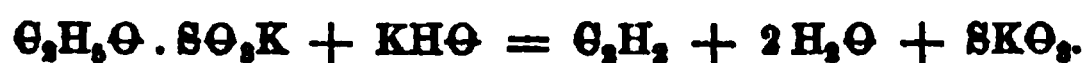


Vermindert man die Menge des Kali's, so tritt eine schwefelhaltige Verbindung auf, welche die Eigenschaften des Methylmercaptans zeigt. Aus *Aethylendisulfosäure* erhält man *Acetylen*,



doch mengt sich diesem viel Wasserstoff bei und es entsteht gleichzeitig eine Spur Phenol.

Auch die *Oxäthylsulfosäure* (Isäthionsäure) liefert *Acetylen* :



Die *Acetylen-sulfosäure*  $\text{C}_2\text{H}_2(\text{OH})_2\text{SO}_3$  (?) sollte der Analogie nach Kohle geben; in der That erhält man eine kohlige Substanz, aber zugleich kohlenst. Salz, Wasserstoff und Phenol in erheblicher Menge.

Berthelot verallgemeinert obige Reactionen und giebt dafür typische Gleichungen.

(1) Compt. rend. LXIX, 563; Instit. 1869, 298; Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 373; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 560; Zeitschr. Chem. 1869, 681.

A. Oppenheim hat, im Anschluß an Seine früheren (1) Versuche über das Verhalten der Schwefelsäure gegen Monochloride, jetzt (2) die Einwirkung der Schwefelsäure auf mehrfach-gechlorte Kohlenwasserstoffe untersucht.

Schwefelsäure und zweifach-gechlorte Kohlenwasserstoffe.

Auf *Aethylenchlorid* wirkt Schwefelsäure weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100° ein; bei 130° erfolgt, unter Abscheidung von Kohle, vollständige Zersetzung. *Aethylidenchlorid* erleidet diese Zersetzung schon im Wasserbad, *Methylchloracetol* wird erst bei 130°, dann aber unter Verkohlung, zersetzt. Ist dasselbe, wie gewöhnlich, mit Monochlorpropylen verunreinigt, so läßt es sich davon durch Destillation über concentrirte Schwefelsäure befreien.

*Chlorobenzol*  $C_6H_5 \cdot CHCl_2$  entwickelt, mit 2 Mol. concentrirter Schwefelsäure vermischt, Salzsäure und die Reaction vollendet sich leicht bei 50°. Erst weit über 100° verkohlt die Mischung. Auf Zusatz von Wasser zu der syrupartigen Flüssigkeit scheidet sich *Bittermandelöl* aus. Offenbar finden zwei Phasen statt:

- 1)  $C_6H_5 \cdot CHCl_2 + 2 H_2SO_4 = 2 HCl + C_6H_5 \cdot CH(SO_4H)_2$ ;
- 2)  $C_6H_5 \cdot CH(SO_4H)_2 + H_2O = 2 H_2SO_4 + C_6H_5 \cdot CH_2$ .

Das aus dem Allyltrichlorid durch Einwirkung von Kali erhaltene *gechlorte Chlorallyl*  $C_3H_4Cl_2$  verbindet sich nicht mit Schwefelsäure, wird aber beim Erhitzen auf 130° davon unter Verkohlung zersetzt.

E. Carstanjen (3) benutzt bei der Einwirkung von *Chromsäurechlorid* auf organische Verbindungen als Verdünnungsmittel *Eisessig*, worauf weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100° das Chlorid einwirkt. Er hat mit einer solchen Chromsäurechloridlösung folgende aromatische Kohlenwasserstoffe behandelt. 1) *Benzol*, welches

Einwirkung von Chromsäurechlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe.

(1) Jahresber. f. 1868, 840. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 212; Zeitschr. Chem. 1869, 441. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 632; J. pr. Chem. CVIII, 331; CLX, 31; Zeitschr. Chem. 1870, 183, 205.

Hinwirkung  
von Chrom-  
säurechlorid  
auf aromati-  
sche Kohlen-  
wasserstoffe.

in dem gleichen Volum Eisessig gelöst war. Das Product der äusserst heftigen Reaction wurde mit Wasser versetzt und die grüne Lösung mit Benzol ausgeschüttelt. Die schöne goldgelbe Benzolschicht wurde abgehoben und die nach dem Abdestilliren des Benzols zurückbleibende gelbe Krystallmasse aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung besteht aus *reinem Trichlorchinon*, entstanden nach der Gleichung :



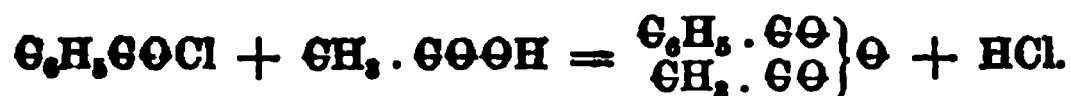
Ist das Chromsäurechlorid durch wiederholte Destillation vollständig von freiem Chlor gereinigt, so entsteht keine Spur Tetrachlorchinon. — 2) *Naphtalin*, in Eisessig suspendirt. Die zuerst sehr heftige Reaction läßt allmählich nach und der Inhalt des Gefäßes erstarrt zu einer gelblich-grünen Masse. Bei der Behandlung mit Wasser bildet sich eine grüne Lösung und ein reichlicher, schwefelgelber, käsiger Niederschlag, der mit kaltem Alkohol ausgewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde. Die Verbindung ist in kaltem Alkohol fast ganz unlöslich, in heissem ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in schönen gelben Nadeln. Sie zeigte den Schmelzpunkt  $188^\circ$  und die Analyse führte zu der Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_2$ . Es ist *Bichlor-naphtochinon*, entstanden nach der Gleichung :



3) *Anthracen*; es entsteht *Bichloranthrachinon*, welches Carstanjen wegen Mangel an Material nur durch die Alizarinbildung mit schmelzendem Kali nachweisen konnte. Gleichzeitig bildete sich eine grössere Menge prachtvoll sublimirenden, chlorfreien Anthrachinons.

Die Reaction, welche bei den bis jetzt betrachteten Körpern (Benzol, Naphtalin und Anthracen) chinonartige Derivate lieferte, verläuft ganz anders bei Benzolen mit Seitenketten. Bei *Toluol* verläuft, indem Eisessig direct an der Reaction theilnimmt, die Einwirkung in folgenden zwei Stadien :





Einwirkung  
von Chrom-  
säurechlorid  
auf aromati-  
sche Kohlen-  
wasserstoffe.

Auf Wasserzusatz bildet sich Benzoësäure mit dem Schmelzpunkt 120° und Essigsäure. Durch Aether gelingt es, das gemischte Säureanhydrid zu extrahiren, woraus Carstanjen das Benzoësäureanhydrid mit 41° Schmelzpunkt isolirte. Das *Xylol* (Siedepunkt 137 bis 140°) liefert in der nämlichen Weise behandelt als Endproducte eine Säure von der Zusammensetzung der Toluylsäure (Isotoluylsäure) und dem Schmelzpunkt 173°, und Terephthalsäure, erstere herrührend von Isoxylol, letztere von Xylol, welche beide das erwähnte Xylol ausmachen. *Mesitylen*, welches fast ganz unlöslich in Eisessig ist, liefert bei der nämlichen Behandlung ein durch Wasser äusserst schwierig zersetzbares Anhydrid von campherartig stechendem Geruch. Durch Zersetzung mit kochender Natronlauge, Ausfällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren erhält man eine in haarfeinen Nadeln krystallisirende, in Wasser sehr schwer lösliche Säure von dem Schmelzpunkt 166°, wahrscheinlich *Mesitylensäure*.

H. Basset (1) empfiehlt die schon durch Kolbe's (2) Versuche bekannte Zersetzung des Vierfach-Chlorkohlenstoffs (wenn man die Dämpfe desselben durch ein glühendes Rohr treibt) zur Darstellung des festen Chlorkohlenstoffs  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ . Das zuerst erhaltene Gemenge von  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  und  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  wird durch Behandlung mit Chlor im Sonnenlicht vollständig in letzteren verwandelt.

Chlorkohlen-  
stoff.

O. Loew (3) hat das *Trichlormethylsulfochlorid* weiteren Einwirkungen ausgesetzt und theilt Folgendes darüber mit. Als einfachste Darstellungsweise empfiehlt Er, 300 Grm. zweifach-chroms. Kali in erbsengrossen Stücken, 500 Grm. gewöhnliche Salzsäure, 200 Grm. gewöhnliche Salpetersäure

Trichlor-  
methylsulfo-  
Verbindun-  
gen.

(1) Chem. News XX, 175. — (2) Ann. Chem. Pharm. CLIV, 147; Gmelin's Handb. (vierte Aufl.) IV, 284. — (3) Sill. Am. J. [2] XLVII, 350; Zeitschr. Chem. 1869, 82, 624; Chem. Centr. 1869, 795, 828; Bull. soc. chim. [2] XII, 366; Chem. News XX, 124.

Trichlor-  
methyldisulfo-  
Verbindun-  
gen.

und 30 Grm. Schwefelkohlenstoff in einer das Vierfache dieser Menge fassenden Flasche unter öfterem Schütteln lose verstopft stehen zu lassen. Anfangs muß man abkühlen, nach 8 Tagen ist die Bildung vollendet (im Sonnenschein schon nach 4 Tagen). Man setzt Wasser zu und filtrirt ab.

Schon Kolbe (1) hatte gefunden, daß das *Trichlormethyldisulfochlorid* bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff in weingeistiger Lösung unter Abscheidung von Schwefel und Salzsäure eine in Wasser lösliche Substanz bildet, welche Er als *Dichlormethyldisulfon* bezeichnet und der Er die Formel  $\text{C}\text{Cl}_2\text{S}\text{O}_2$  beilegt. Gerhardt hatte dagegen vermuthet (2), daß diesem Product die Formel  $\text{CHCl}_3\text{S}\text{O}_2$  zukomme, welche durch Loew's Versuche jetzt bestätigt wird.

Loew sättigte die alkoholische Lösung (nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff) mit trockenem kohlen. Natron und erhielt beim Verdunsten des Filtrats glänzende Blättchen eines Salzes von der Zusammensetzung  $\text{CNaCl}_3\text{S}\text{O}_2$ , welche Er als *trichlormethyldisulfigs. Natron* bezeichnet.

Durch Behandlung des Salzes mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Schütteln mit Aether wurde eine ätherische Lösung der Säure erhalten, woraus sie beim Verdunsten in sternförmigen Nadeln hinterblieb. Sie zersetzt sich leicht, wie auch ihre Salze, unter Entwicklung eines angreifend riechenden Körpers (Kohlenoxychlorid?).

Durch Behandlung mit Chlor wird diese Säure wieder in Trichlormethyldisulfochlorid verwandelt, eben so entsteht durch Brom ein krystallinischer Niederschlag, der nach Loew's Analysen  $\text{C}\text{Cl}_3\text{S}\text{O}_2\text{Br}$  *Trichlormethyldisulfobromid* ist. Durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure, wobei eine heftige Reaction stattfindet, wurde zuerst ein blaues Oel erhalten, das an der Luft unter Entwicklung von salpetriger Säure in farblose Krystalle überging. Diese

(1) Ann. Chem. Pharm. LIV, 158. — (2) Gerhardt, Traité de chimie organ. I, 592.

sind unlöslich in Wasser, verflüchtigen sich mit den Dämpfen desselben, lösen sich aber in Weingeist oder Aether unverändert auf. Ihr Geruch ist sehr angreifend. Der Schwefel- und Chlorgehalt der Verbindung wurde der Formel  $\text{GCl}_3\text{S}\Theta_2 \cdot \text{N}\Theta_2$  entsprechend gefunden, wonach der Wasserstoff der Säure durch  $\text{N}\Theta_2$  ersetzt erscheint, eine jedenfalls sehr ungewöhnliche Erscheinung. Loew nennt sie *Trichlormethylsulfonitrid*; durch Salzsäure und Zink erhalte man daraus Methylmercaptan und Ammoniak. Weingeistiges Kali zersetzt sie rasch, Ammoniak löst sie unter Zersetzung langsam auf.

Trichlor-  
methylsulfo-  
Verbindun-  
gen.

Auch durch Behandlung von Trichlormethylsulfochlorid mit Ammoniak bildet sich allmählig trichlormethylschweflige Säure; beim Abdampfen der Lösung erhält man breite Krystalltafeln des Ammoniaksalzes, deren Bildung nach folgender Gleichung erklärt wird :



Gegen Brom wie gegen Salpetersäure zeigen sie das gleiche Verhalten, wie obiges Natronsalz.

Bei der Behandlung von Trichlormethylsulfochlorid mit Cyankalium entsteht gleichfalls trichlormethylschweflige Säure, wofür Loew folgende Gleichung giebt :



Bei Anwendung einer heißen und sehr concentrirten Lösung von Cyankalium soll dieses zuerst gebildete Salz unter Austreten von 1 At. Chlor und Eintreten von Hydroxyl in das Kalisalz der von Loew früher (1) beschriebenen *Oxysäure* von der Formel  $(\text{GCl}_3\Theta\text{H}) \cdot \text{S}\Theta_2\text{K}$  übergehen.

Kolbe (2) hat bekanntlich durch Behandlung derselben Substanz (trichlormethylschweflige Säure) mit Kalilauge das isomere Salz  $\text{GCl}_3\text{H} \cdot \text{S}\Theta_2\text{K}$  erhalten.

Durch Erhitzen der alkoholischen Lösung des oben erwähnten *Trichlormethylsulfochlorids* auf 100 bis 110° zersetzt es sich in *Kohlentrichlorbromid* und schweflige Säure

(1) Jahresber. f. 1868, 589. — (2) Ann. Chem. Pharm. LIV, 164.

$\text{Br} = \text{CCl}_3\text{Br} + \text{SO}_2$ . Ersteres fällt auf Wasser ein schweres Oel nieder; es siedet bei  $98^\circ$ , und zerfällt durch eine glühende Röhre geleitet, in Brom und Kohlenstoff.

Beim Erhitzen von Trichlormethylsulfochlorid mit Jod erhielt Loew (1) freies Jod und trichlormethylsulfid. Kali.

Loew erwähnt ferner, daß Er bei der trockenen Destillation trichlormethylschweflige Natron oder Blei, neben weßlicher Säure und einem Oel (scheinbar  $\text{CCl}_4$ ) in großer Menge einen krystallinischen, penetrant riechenden Körper erhielt, „der angestellten Versuchen zufolge die Zusammensetzung  $\text{CCl}_2\text{SO}_2$  hat.“

H. Perkin (2) hat das nach Regnault's Methode dargestellte Methylenchlorid  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  näher untersucht. Er wärmte von mit Salzsäuregas gesättigtem Methylenchlorid. Er Methylchlorid, leitete den Dampf zunächst durch Wasser, dann durch concentrirte Schwefelsäure, es hierauf mit nicht überschüssigem Chlorgas und es Gemenge dem Tageslicht aus. Es wurde hierauf durch Wasser geleitet und zuletzt in Eisessig verdunstet. Durch Erhitzen der Essigsäure wurde ein schweres Oel destillirt, das nach dem Trocknen rectificirt, der Rest nach zwischen  $40$  und  $50^\circ$  überdestillirte und fractionirte Destillation das bei  $40$  bis  $42^\circ$  siedende Methylenchlorid gab. Die Dampfdichte wurde  $2,979$  gefunden.

Es zeigte sich mit dem aus Chloroform dargestellten Methylenchlorid identisch. — A. Butlerow (3) hat Methylenchlorid aus Methylenjodid durch Einwirkung von Chlorgas erhalten. Durch das unter einer Wasserschicht verdunstete Methylenjodid wurde bei  $50^\circ$  ein rascher Chlorstrom geleitet, wobei in der abgekühlten Vorlage Methylenchlorid sich ansammelte.

Zeitschr. Chem. 1869, 624. — (2) Chem. Soc. J. [2] VII, 260; Chem. 1869, 628; Bull. soc. chim. [2] XII, 49. — (3) Zeitschr. Chem. 1869, 628; Bull. soc. chim. [2] XII, 270; Journ. d. russ. chem. 1869, 119.

chlorid neben Jod und unzersetztem Methylenjodid sich abschied; durch längere Einwirkung von Chlorgas in der Kälte wurde letzteres noch vollständig in Chlorid verwandelt, ohne daß dieses höher chlorirt wurde. Nach dem Entwässern mit Chlorcalcium ging Alles bei 39°,5 bis 40°,5 über. Der größte Theil destillirte bei 40°. Es riecht chloroformartig und schmeckt süß. In Wasser ist es namentlich in der Wärme etwas löslich. Sein spec. Gew. ist 1,360 bei 0°, der Ausdehnungscoefficient zwischen 0 und 20° 0,00137. Dampfdichte 2,92.

G. Streit und B. Franz (1) theilen Ihre Beobach- Alkohol und Chlor.  
tung mit, daß beim Einleiten von trockenem Chlorgas in absoluten Alkohol, der allmähig auf 62° sich erhitzt hatte, durch plötzlich eintretendes Sonnenlicht eine schwache Explosion, Feuererscheinung und Abscheidung einer schwarzen kohlenartigen Masse bewirkt wurde.

Nach der Mittheilung von Chevrier (2) ist das *Phosphorsulfochlorid*  $\text{PSCl}_2$  in hohem Grade zu Umsetzungen geneigt. Alkohole und Phosphorsulfochlorid,  
Mit Weingeist zusammengebracht wirkt es heftig nach folgender Gleichung ein :



doch scheidet sich etwas Schwefel ab, und es entsteht etwas Aetherphosphorsäure. Die *Aethylsulphosphorsäure* ist ein widrig riechendes, schweres, in Wasser nicht lösliches Oel. Wirkt Phosphorsulfochlorid auf *Aethernatron* ein, so entsteht *Sulphosphorsäure-Aether*, nach der Gleichung :



Dieser ist eine farblose öartige Flüssigkeit, die nur mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Sie riecht unangenehm, nach faulen Rüben.

(1) J. pr. Chem. CVIII, 61. — (2) Compt. rend. LXVIII, 924; Bull. soc. chim. [2] XII, 372; Zeitschr. Chem. 1869, 413.

Auf *Amylalkohol* wirkt Phosphorsulfochlorid nur langsam ein, so daß man im Wasserbad erwärmen muß. Nachdem durch Erhitzen auf  $105^{\circ}$  das Amylchlorid abgegeben ist, löst man den Rückstand in Weingeist und erhält durch Verdunsten daraus die *Amylsulfophosphorsäure*, ein auf Wasser schwimmendes Oel, das für sich erhitzt bei  $145^{\circ}$  Zersetzung erleidet, mit Wasserdämpfen aber unzersetzt flüchtig sein soll.

Das *Natronsals* der Säure  $\text{PS}(\text{C}_5\text{H}_{11})(\text{ONa})_2$  und das *Barytsals*  $\text{PS}(\text{C}_5\text{H}_{11})(\text{OBa})_2 + \text{H}_2\text{O}$  sind in Wasser leicht löslich, fettig anzufühlen und rotiren auf Wasser wie Campher. Auf *Amyläther-Natron* wirkt Phosphorsulfochlorid flüchtig ein; auf nachfolgenden Zusatz von Wasser scheidet sich der *Sulfophosphorsäure-Amyläther*  $\text{PS}(\text{C}_5\text{H}_{11})_2$  als gelbe farblose Flüssigkeit, von 0,849 spec. Gew. bei  $12^{\circ}$ . Es ist mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig. Sein Brechungscoefficient ist für die gelbe Natriumlinie 1,42.

W. Heusser (1) fand, daß bei der Einwirkung von Jb-Chlorschwefel oder auch von Einfach-Chlorschwefel auf absoluten Alkohol, nach dem Sättigen des mit Wasser gemischten Products mit Barythydrat, *ätherschwefels. Baryt*  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{BaS}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$  erhalten wird. Ferner bestätigte er durch wiederholte Versuche die Angabe von Carius (2), daß der neutrale schweflign. Aether bei der Einwirkung auf Barythydrat *vollständig* in schweflign. Baryt und Weingeist zerfällt. Heusser vermuthet hiernach, daß die von Carius (3) beobachtete Entstehung von ätherschweflign. Aether bei der Zersetzung des Schwefligsäureäthers wesentlich durch die Gegenwart von *Alkalien* bedingt sei.

R. L. Maly (4) hat versucht, die unterchlorign. (unteroxyg. u. s. w.) Aether durch Einwirkung der Halogene

(1) Ann. Chem. Pharm. CLI, 249; Zeitschr. Chem. 1870, 1. — (2) Jahresber. f. 1860, 421. — (3) Jahresber. f. 1867, 566. — Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LVIII, 407; Zeitschr. Chem. 1869, 5; Chem. Centr. 1869, 576.

auf Natriumalkoholat darzustellen, entsprechend der Reaktionsgleichung :



Statt dessen entstand bei Anwendung von Chlor Aethylchlorid und Aldehyd, Essigsäure oder Ameisensäure. Jod, bildet, wie bekannt, Jodoform. Brom wirkt wie Chlor.

E. J. Maumené (1) berichtet über die Einwirkung von Aethylenjodid auf Quecksilberchlorid, für welche seiner Theorie zufolge folgende drei Reaktionsgleichungen aufgestellt werden :

Einwirkung  
von Chlor-  
quecksilber  
auf Aethylen-  
Jodid.

- 1)  $16 HgCl + 3 C_4H_4J_2 = 3 C_4H_4ClJ + 3 [(HgCl)_2HgJ] + 7 HgCl;$
- 2)  $\phantom{1)} = 3 C_4H_4Cl_2 + 3 [(HgCl)_2HgJ] + 3 (HgClHgJ) + HgCl;$
- 3)  $\phantom{1)} = 3 C_4H_4Cl_2 + 4 Hg_2ClHgJ + 2 Hg_2J + 3 HCl$

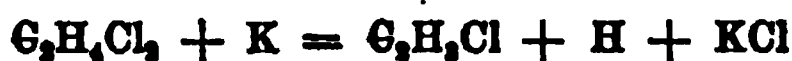
Es hängt von der herrschenden Temperatur ab, welche Zersetzung erfolgt. Die Gleichung 1) verwirklicht sich in der Kälte; denn vermischt man 282 Grm. Aethylenjodid = 1 Aeq. mit 406,5 Grm. Quecksilberchlorid = 3 Aeq. und überläßt die Masse einige Tage sich selbst, so zeigt sich die vorher ganz trockene Masse mit einer öligen rothen, sehr dichten Flüssigkeit durchtränkt. Diese ist das Chlorojodür  $C_4H_4ClJ$  (2). Gereinigt ist es eine farblose Flüssigkeit von der Dichte 2,39 bei 20° und dem Siedepunkt 146° (753 MM. Bar.), die dem Jodäthyl ähnlich riecht. Gleichzeitig bildet sich eine kleine Menge Aethylenchlorid, welche bei der Destillation über ein wenig Quecksilberjodür entfernt wird. Nach der Gleichung 2) tritt die Zersetzung bei Anwendung der Wärme eines Wasserbades ein. Man erhält hierbei das Oel der holländischen Chemiker, gemischt mit einer gewissen Quantität Aethylenchlorojodür, dessen Menge man durch rasches Erhitzen vermindern kann. Durch fractionirte Destillation (82 bis 85°) wird

(1) Compt. rend. LXVIII, 727. — (2) Vgl. Maxwell Simpson, Jahresber. f. 1862, 421.

leicht Aethylenchlorid erhalten, dessen Dichte = 1,26 bei 14°, dessen Siedepunkt bei 85° (761 MM. Bar.) beobachtet wurde. Die Gleichung 3) findet nicht statt unter den gewöhnlichen Bedingungen. Maumené hebt noch hervor, daß bei der betrachteten Reaction weder Salzsäure noch Kohlenstoffjodür ( $C_4J_2$ ) (1) noch Quecksilberchlorür zu gleicher Zeit gebildet werde und jedenfalls nie Kohlenstoffjodür.

Wirkung von  
Kalium auf  
Aethylen-  
chlorid.

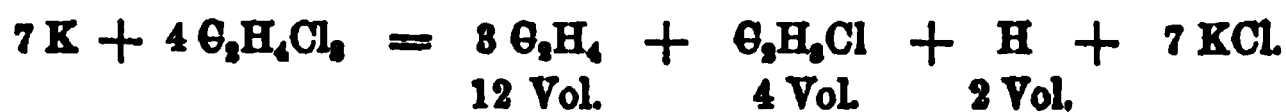
Die widersprechenden Angaben bezüglich der bei der Einwirkung von Kalium auf Aethylenchlorid auftretenden Producte, je nachdem das eine oder andere im Ueberschuss angewandt wird, veranlaßten Maumené (2), die beiden hierauf bezüglichen Gleichungen :



und



als der Wahrheit nicht entsprechend durch eine andere, allgemein gültige zu ersetzen. Seiner Theorie entsprechend denkt Er sich in jedem Falle die Einwirkung nach gleichen Atomvolumen der beiden in Wirkung tretenden Substanzen vor sich gehend, und da das Atomvolumen des Kaliums 1,75 mal kleiner ist, als das des Aethylenchlorids, so stellt Er die Reaktionsgleichung auf :

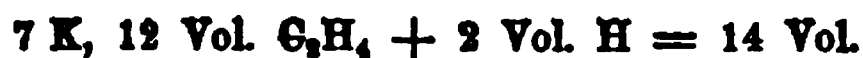


Dumas erhielt bei einem Ueberschuss von Aethylenchlorid nur Aethylen. Maumené erklärt dieses durch die Löslichkeit des Monochloräthylens in Aethylenchlorid, und nimmt an, daß Dumas außerdem das Auftreten des Wasserstoffs entgangen sei, da dasselbe nur  $\frac{1}{7}$  des ganzen Volums betrage. Alkohol absorbirt von dem bei Anwendung überschüssigen Kaliums entweichenden Gas immer

(1) Vgl. Berzelius, Lehrbuch der Chemie, fünfte Aufl., I, 312.  
— (2) Compt. rend. LXVIII, 931; Zeitschr. Chem. 1869, 412.



entsprechend obiger Gleichung 4 Volume von 18 Volumen. Dafs Dumas für gleiche Quantitäten Kalium immer das gleiche Gasvolum erhielt, mochte er Aethylenchlorid (im Ueberschufs) oder Wasser anwenden, entspricht auch ganz obiger Zersetzungsgleichung; denn in diesem Falle geben :



E. Wroblevsky (1) erhielt bei der Behandlung von Aethylenbromid mit wasserfreier Schwefelsäure unter Abscheidung von Brom und Bromwasserstoff, nach dem Sättigen mit kohlen. Baryt, *bromäthylsulfos. Baryt* ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{SO}_3$ )<sub>2</sub>Ba in schönen glänzenden Schuppen krystallisirt; das in Wasser leicht lösliche Salz zersetzt sich schon beim Kochen.

Das *Bleisalz* ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{SO}_3$ )<sub>2</sub>Pb krystallisirt beim Eindampfen unter der Luftpumpe in sehr leicht löslichen Schuppen. Beim Kochen nimmt die Lösung unter Abscheidung von schwefels. Blei eine stark saure Reaction an. Kalk-, Magnesia-, Zink- und Kupfersalz krystallisiren alle sehr schön, zersetzen sich aber beim Kochen. Die Säure entspricht daher nicht der sehr beständigen *Chloräthylsulfosäure* (2).

Durch Behandlung von *Aethyljodid* mit wasserfreier Schwefelsäure entstand, unter Abscheidung von Jod, eine Säure von der Zusammensetzung der *Aethylsulfosäure*. Die Salze der Säure fühlen sich fettig an, das *Barytsalz* enthält 2 Mol. Krystallwasser, während der gewöhnliche äthylsulfos. Baryt 1 Mol. Wasser enthält.

Nach E. Wroblevsky (3) wirkt *Chlorschwefelsäure* ( $\text{SO}_3\text{HCl}$ ) auf *Aethylenbromid* beim Erwärmen auf dem Wasserbade ein; es entweicht Bromwasserstoffsäure und Brom. Beim Verdünnen mit Wasser, Neutralisiren mit

Aethylen-  
bromid und  
Schwefelsäure-  
Anhydrid.

Aethyljodid  
und Schwefel-  
säure-  
Anhydrid.

Chlorschwe-  
felsäure,  
Aethylen-  
bromid und  
Jodäthyl.

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 563. — (2) Jahresber. f. 1854, 451. —  
(3) Zeitschr. Chem. 1869, 280; Journ. d. russ. chem. Ges. 1869, 183;  
Bull. soc. chim. [2] XII, 354.

kohlens. Baryt und vorsichtigem Verdunsten erhielt Er das oben beschriebene Salz  $(C_2H_4Br.SO_4)_2Ba$ .

Auf *Jodäthyl* wirkt *Chlorschwefelsäure* sehr lebhaft ein, unter Abscheidung von Jodwasserstoffsäure und Jod. Es bildet sich Aethylsulfosäure. Bei Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf einfach-gechlortes Aethylidenchlorid (erhalten durch Chlorüren von Chloräthyl) erhielt Er nach dem Sättigen mit Baryt das Salz einer sehr unbeständigen, chlorhaltigen Substanz.

Verbindung  
des Aethylens  
mit Salpeter-  
säure.

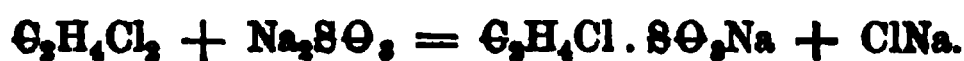
A. Kekulé (1) liess Aethylen durch ein mit Wasser kalt gehaltenes Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure streichen und erhielt dabei eine Verbindung von der empirischen Formel  $C_2H_4N_2O_3$ , als ein farbloses Oel von 1,472 spec. Gewicht. Sie riecht anfangs geistig, dann stechend. Ihre Dämpfe greifen die Augen heftig an und erzeugen ein unangenehmes, aber rasch vorübergehendes Kopfweh. Im trockenen Zustand ist die Verbindung nicht flüchtig, sie stösst vielmehr schon weit unter dem Siedepunkt rothe Dämpfe aus. Mit Wasserdämpfen kann sie destillirt werden, aber ein grosser Theil wird dabei zersetzt, indem unter Entweichen von salpetriger Säure Stickoxyd, Glycolsäure und etwas Glyoxylsäure entstehen. Eine ähnliche Zersetzung findet beim Kochen mit Basen statt. Reductionsversuche zeigten, dass diese Verbindung kein Nitroderivat, sondern eine Aetherart ist. Um bei der Verseifung die Oxydation zu vermeiden und so den dieser Verbindung entsprechenden Alkohol zu gewinnen, wurde ein Theil der Substanz mit Natronlauge und Natriumamalgam, ein anderer mit wässriger Jodwasserstoffsäure zusammengestellt. Im ersteren Fall trat der Stickstoff als Ammoniak aus, im zweiten wurde wesentlich Stickoxyd gebildet; beide Zersetzungen lieferten Glycol. Kekulé

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 829; Zeitschr. Chem. 1869, 601.

schließt daraus, daß die Verbindung einen Aether des Glycols vorstellt, und faßt sie auf als salpeter-salpetrigs.



Nach der Mittheilung von M. Kind (1) erhielt Er beim Erhitzen von *Chloräthylchlorid* (von dem Siedepunkt 63°) mit wässeriger Lösung von neutralem schwefligs. Natron auf 140°, Eindampfen der Lösung (welche überschüssiges schwefligs. Alkali enthielt) mit Schwefelsäure, Neutralisation mit Soda und Auskochen mit Weingeist Krystalle von der Zusammensetzung des *chloräthylsulfos. Natrons*  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}.\text{SO}_3\text{Na}$ , deren Bildung nach folgender Gleichung sich erklärt :



W. Städel (2) hatte unter etwas anderen Verhältnissen eine *Aethylidendisulfosäure*  $\text{C}_2\text{H}_4.2\text{SO}_3\text{H}$  und *Oxäthylidensulfosäure*  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH}).\text{SO}_3\text{H}$  (letztere als secundäres Product) aus Chloräthylchlorid beim Kochen mit schwefligs. Kali erhalten.

Erhitzt man, nach J. Kachler (3), eine Lösung von 5 Grm. Eisenchlorid in 50 Grm. gewöhnlichem Aether unter Zusatz von 1 Grm. Phosphor (gelöst in 3 CC. Schwefelkohlenstoff) zu je 10 CC. der ätherischen Lösung, in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbad während 6 bis 8 Stunden, so scheiden sich an der Wandung der Röhren Krystalle aus. Die Flüssigkeit, ebenfalls mit Krystallen durchsetzt, hat eine licht-graugrüne Farbe angenommen, beim Oeffnen der Röhren entweicht kein Gas. Dieselben Krystalle, aber weniger schön und leicht, erhält man auch

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 165; Bull. soc. chim. [2] XII, 277. — (2) Jahresber. f. 1868, 592. — (3) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LIX, 520; Bull. soc. chim. [2] XII, 257; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 510; J. pr. Chem. CVII, 315.

actes Erhitzen der ätherischen Eisenchloridlösung  
 is 150° während einiger Stunden. Sie wurden  
 am Schwefelkohlenstoff, zuletzt mit wasserfreiem  
 lständig abgewaschen. Zwischen Papier abge-  
 id an der Luft schnell getrocknet erschienen sie  
 fast ungefärbt, spröde und leicht löslich in Was-  
 sind nicht allzu hygroskopisch; erst nach länge-  
 n an der Luft werden sie backend, feucht, und  
 ch unter Oxydation gelb, Erhitzt man sie in  
 uirten Röhre, so erhält man neben etwas sich  
 ndem Wasser ein Gas, welches von rauchender  
 sure nicht absorbirt wird und mit grüngesäum-  
 ie verbrennt. Die frisch bereitete wässerige Lö-  
 Krystalle zeigt die Eisenoxydulreactionen und  
 ch mit derselben Leichtigkeit, wie Eisenchlorür.  
 alle enthalten Wasser, welches im Wasserbade  
 dabei färben sie sich gelb bis bräunlich. Ihre  
 usetzung wird durch die Formel  $C_2H_4FeCl_2 + 2H_2O$   
 kt. Demnach reiht sich die Verbindung dem von  
 tdecken Aethylenplatinchlorür an ( $PtCl_2 \cdot C_2H_4$ ).  
 ung scheint nach folgender Gleichung zu ge-



er Aether ganz wasserfrei, so erhält man die  
 nicht; statt ihrer entstehen graue, milsfarbige  
 ngen. Es wurde auch vergeblich versucht, sie  
 Aether, mit Alkohol darzustellen.

. Chapman und M. H. Smith (1) machen  
 Mittheilung über die Einwirkung der Salpeter-  
 auf eine Mischung von Eisessig mit  $\frac{1}{10}$  con-  
 Schwefelsäure. Tropft man *Salpetersäure-Amyl-*

äther zu der warmen Mischung, so findet unter Wärmeentwicklung eine lebhafte Reaction statt. Das entweichende Gas besteht aus Kohlensäure, etwas Stickstoff, Stickoxyd und einem brennbaren Gas, welches leicht von Eisenchlorürlösung unter schwarzer Färbung absorbirt wird. Kocht man hierauf diese Lösung, so entweichen Stickoxyd und zugleich *Methylalkohol*. Chapman und Smith halten hiernach das brennbare Gas für Salpetrigsäure-Methyläther (dieser wird jedoch von Eisenchlorür nicht zerlegt). Die flüssigen Producte der Reaction sind Essigsäure-Amyläther und Spuren von Essigsäure-Methyläther, wonach folgende Zersetzungsgleichung aufgestellt wird :



*Salpeters. Butyläther* und *Aethyläther* bewirken eine ganz ähnliche Reaction. Salpetersäure - Methyläther entwickelt mit dem Gemisch dagegen reichliche rothe Dämpfe und die Verf. vermuthen, daß hierbei die Essigsäure nicht verändert werde.

Nimmt man statt der Essigsäure Ameisensäure so erhält man aus salpeters. Amyläther ameisens. Amyläther, Stickoxydul, Kohlensäure, Wasser und etwas rothe Dämpfe.

Beim Erhitzen von Natrium mit dem Monochlorhydrin des Aethylsiliciums  $Si(C_2H_5O)_2Cl$  in verschlossenen Gefäßen auf  $260^\circ$  erhielt *Ladenburg* (1) eine beträchtliche Menge Siliciumäther und eine kleine Menge eines höher siedenden Körpers, welcher durch Kali unter Wasserstoffentwicklung zersetzbar ist. Letzterer ist wahrscheinlich der condensirte Siliciumäther, dessen Bildung nach der Gleichung  $2Si(C_2H_5O)_2Cl + 2Na = 2NaCl + Si_2(C_2H_5O)_4$  bezweckt war.

Die Darstellung von Zinkäthyl nach der Methode von *Beilstein* und *Alexeyeff* (2) wird nach *Rathke* (3)

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 80; Bull. soc. chim. [2] XII, 187. — (2) Jahresber. f. 1864, 469 (wobei Z. 22 v. o. Jodäthyl statt Zinkäthyl zu setzen ist). — (3) Ann. Chem. Pharm. CLII, 220.

Salpeters.  
Aetherarten.

Siliciumäther.

Zinkäthyl.

wesentlich erleichtert, wenn man der Mischung von Jodäthyl und Zink ganz wenig Zinkäthyl von einer früheren Darstellung hinzufügt (1).

Aethyl-  
bisulfid.

Bei der Oxydation der Bisulfide der Alkoholradicale entstehen bekanntlich als letzte Producte *Sulfosäuren*, zuvor aber als Zwischenproducte nicht unzersetzt flüchtige, neutrale öartige Körper. Aus dem Aethylbisulfid erhielten Löwig und Weidmann, sowie später H. Kopp (2) aus Mercaptan, durch Behandlung mit Salpetersäure das sog. schweflgs. Schwefeläthyl  $C_4H_{10}S_2O_2$ . Const. Lukaszewicz (3) nennt letzteren Körper *Aethylbisulfidoxyd* und bemerkt, daß er durch Reduction mit Zink und verdünnter Schwefelsäure zuerst in Bisulfid, dann in Mercaptan verwandelt werde.

Zur Darstellung des analogen Körpers in der *Methylreihe* mußte eine mit 4 Vol. Wasser verdünnte Salpetersäure angewendet werden. Es wurde ein schweres Oel von der Zusammensetzung  $(CH_3)_2S_2O_2$  erhalten, das in seinem Verhalten der Aethylverbindung entsprach. Auch das *Amylbisulfid* gab bei gleicher Behandlung ein ähnliches, aber braun gefärbtes Oel.

Aethylunter-  
schweflige  
Säure.

R. H. Smith (4) hat einige Salze einer als *äthylunter-  
schweflige Säure* bezeichneten Säure beschrieben. Er erhielt sie durch Behandlung von Schwefeläthyl (Siedepunkt  $81^\circ$ ) mit dem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure, Zusatz von viel Wasser, Sättigen mit kohlens. Baryt und Einengen der Lösung. Die abgeschiedenen farblosen Krystalle bildeten rechteckige Tafeln mit abgestumpften Ecken, von der Zusammensetzung  $(C_2H_7S_2O_4)_2Ba$ , worin Smith 2 Mol. Krystallwasser annimmt (der Schwefelge-

(1) Dasselbe hatte schon E. T. Chapman (Jahresber. f. 1867, 541) angegeben. — (2) Ann. Chem. Pharm. XXXV, 343. — (3) Zeitschr. Chem. 1868, 641; Bull. soc. chim. [2] XII, 276. — (4) Chem. Soc. J. [2] VII, 802; Chem. News XX, 29.

halt wurde übrigens nicht bestimmt). Sie sind in Wasser leicht löslich, weniger in Weingeist. Das daraus dargestellte *Kupfersalz* bildet kleine quadratische Tafeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Das *Silbersalz* krystallisirt in kleinen glänzenden Blättchen. Ueber die Säure und ihr Verhalten wird nichts mitgetheilt.

Fr. Dehn hatte schon früher (1) gefunden, daß beim Erwärmen einer Mischung von *Aethylenbromid* und *Aethylsulfür* mit Wasser auf 124 bis 130° zunächst ein doppelter Austausch stattfindet, wodurch Aethylensulfür und Aethylbromid entstehen, daß aber außerdem das Aethylsulfür sich mit Aethylbromid ferner zu Triäthylsulfurbromid vereinigt. Als weitere Producte der Reaction entstehen Sulfverbindungen aus Aethylensulfid und Aethylbromid, z. B.  $(C_2H_4)(C_2H_5)_2SBr_2$ .

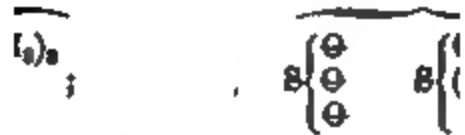
Cahours dagegen hatte angegeben (2), daß aus Aethylenbromid und Methylsulfür eine Verbindung wesentlich anderer Art, nämlich von der Formel  $(C_2H_4)(CH_3)_4S_2Br_2$  entstehe. Bei der Wiederholung des Versuchs von Cahours fand nun Fr. Dehn (3), daß auch bei der gegenseitigen Einwirkung von Aethylenbromid und Methylsulfür *Trimethylsulfurbromid*  $(CH_3)_3SBr$  entsteht, und Cahours' Irrthum erklärt sich leicht aus der geringen Abweichung in der procentischen Zusammensetzung nach den beiden Formeln. Dehn verwandelte noch das Bromid in das Chlorid und fand das Platindoppelsalz desselben in Krystallform und Eigenschaften übereinstimmend mit dem Trimethylsulfplatinchlorid.

Die Mutterlauge des vorhergehenden Bromids gab mit Platinchlorid einen Niederschlag, dessen in Wasser unlöslicher Theil das Platindoppelsalz eines Aethylendimethylsulfins bilden soll, von der Zusammensetzung :

(1) Jahresber. f. 1865, 479. — (2) Jahresber. f. 1865, 478. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 479.



noch, daß es hiernach zu  
sprechend der schwefli



lutz (1) zu frisch bei  
wässrige Lösung von S  
erfolgt eine intensive s  
10 bis 20 Minuten ist s  
ad aus der schwach gel  
ng krystallisirt die neu  
chtvollen diamantglänze  
Umkrystallisiren aus he  
n dicken Prismen erh  
danäthylsulfinjodür bez  
rische Formel  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}_2$   
ende Reaktionsgleichung



allisationen der Mutterla  
is Jodammonium, und b  
säure frei. Die Verbind  
l Alkohol und mit einer  
egabt. Aether, Chlorofo  
anzol lösen dieselbe  
ch ist das Verhalten zu  
Krystalle, damit zusam  
und zugleich beginnen  
herauszukrystallisiren.  
rbindung des Rhodanäth







nächst als Hauptmenge <sup>Derivate des Propans.</sup> lten. Die Bildung dieses  $-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$  ist, er-  
1 bis jetzt aufgestellten  
fert unter diesen Umstän-  
1).

ducte des Propans erhielt  
r Menge als bei vorher-  
tägigen Durchleiten von  
len Antheil unter Mitwir-  
. So entstand eine zwi-  
ässigkeit, wesentlich aus  
tehend, aus welch' letzte-  
fs. Glycidäther ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2$ )  
 $\text{Cl}_2\text{Br}_2$ ) dargestellt wurde.  
heinliche Constitutionsfor-  
 $\text{GHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$  annimmt,  
s auch in dieser Hinsicht  
sentlich abweichend ver-  
 $\text{I}_2-\text{GCl}_2$  entstehe. Fer-  
laß die Substitutionspro-  
identisch sind mit denen  
mann angiebt (1), beim  
id erst das secundäre Chlo-  
dichlorid und zuletzt Tri-  
ere Behandlung der von  
1 Flüssigkeit mit Chlor im  
n 200 und 250° siedende  
hen 200 und 205° über-  
zu einer weißen krystal-  
se ist *Tetrachlorpropan*  
er heiß gesättigten alko-  
eln, von denen meistens

acht zu einem regelmäßigen Sternchen vereinigt riecht stark nach Campher, verflüchtigt sich, der setzt, ziemlich schnell; im Probirröhrchen erlzt es, und sublimirt dabei außerordentlich rasch; molzenen Haarröhren schmilzt es bei 177 bis 178° rt wieder vollständig bei 176 bis 175°. — Auf en 205 und 250° siedende Flüssigkeit wirkt schwierig auch bei Gegenwart des stärksten tes, sowie bei Anwendung von Jod; eben so wirkt Kaliumchlorat und rauchende Salzsäure.

so ein Product erhalten, welches zwischen 50° siedet. Der zwischen 245 und 250° siedende r *Hexachlorpropan*  $C_3H_2Cl_6$ , eine schwere farb- i Campher riechende Flüssigkeit, welche ohne ; gegen 250° siedet. Es scheint hiernach, als ob ropan nicht mehr als sechs Atome Wasserstoff ch Chlor ersetzen lassen; diese Beobachtung ge- arch an Interesse, da in im Hexylwasserstoff aus enfalls nicht mehr als sechs Atome Wasserstoff r ersetzbar sind (1). Schorlemmer hat die- ch wiederholt und seine Richtigkeit bestätigt.

nancel (2) theilt nun eine ausführlichere Be- des früher (3) von Ihm nur kurz characteri- nalen *Propylalkohols* mit. Der Siedepunkt liegt 97 und 101°, schon wenig Wasser erniedrigt den t bedeutend. Mit 1 Mol. Wasser bildet er eine ei 87°,5 (bei 738 MM. Bar.) siedende lockere g, welche schon durch kohlen. Kali zerlegt -concentrirter Lösung von Chlорcalcium ist er Er dreht die Polarisationssebene nach links. otat.  $\alpha = -5^\circ$ . Beim Erhitzen mit Bimstein

Pelouze und Cahours, Jahresber. f. 1863, 525. — end. LXVIII, 659, 726; Ann. Chem. Pharm. CLI, 298, : Chem. 1869, 366; Chem. Centr. 1869, 884; Bull. soc. l, 87. — (3) Jahresber. f. 1858, 508.

1 Gewicht concentrirter Schwefelsäure ylen. Das aus dem Alkohol dargestellte bei 52°, das Jodid bei 99 bis 101°.

Normaler  
Propyl-  
alkohol.

propyloxyd)  $\left. \begin{matrix} C_3H_7 \\ C_3H_7 \end{matrix} \right\} O$  wird leicht erhalten,

den Aether umzuwandelnden Alkohol zkali gießt, dann Propyljodid zusetzt nachdem man es während einiger Zeit t verticaler Kühlröhre erhitzt hat, der rft. Er siedet gegen 85 oder 86°, ist : brechende, sehr bewegliche, in Was- lüssigkeit. *Propylmethylläther*  $C_3H_7 \cdot O \cdot GH_3$  2°, ist dem gewöhnlichen Aethyläther yläthyläther geht bei der Destillation ° über. Der *Propylamyläther* siedet zwi-

Alle diese Verbindungen sind leicht eiten, deren spec. Gewicht zwischen

Sie besitzen einen eigenthümlichen . Neben der Bildung der Aether geht einem Ueberschuß von Aetzkali, die mwasserstoffes vor sich. So bildet sich des Propyloxyds in Folge einer secun- ropylene :



zusammengesetzten Aetherarten dieses d. Bericht bei Säuren.

apman und M. H. Smith (1) haben malen *Propylalkohol* dargestellt. Das 6° übergehende Gemenge behandelten n großen Ueberschuß von Bromwas-

1] VII, 198; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, I, 198; J. pr. Chem. CVII, 267; Zeitschr. em. Centr. 1869, 889; Bull. soc. chim. [2]

stoffsäure in der Wärme und trennten die entstandenen  
 mide durch fractionirte Destillation. Sie erhielten hier-  
 das *Propylbromid*  $C_3H_7Br$  als farblose, unangenehm rie-  
 nende, bei  $70^{\circ},5$  siedende Flüssigkeit von 1,353 spec. Ge-  
 w. bei  $16^{\circ}$ . Durch Erhitzen mit essigs. Kali und Essig-  
 säure wird es bei  $100^{\circ}$  grossentheils in Essigsäure-Propyl-  
 ester verwandelt, ohne Freiwerden von Kohlenwasserstoff,  
 es bleibt stets ein Theil Bromid unverändert. Eben so  
 hält es sich gegen essigs. Silber. Mit Cyanquecksilber  
 setzt es sich langsam unter Bildung von Propylcarbyl-  
 hydrid. Zur Darstellung des Alkohols aus dem Bromid  
 wurde dieses zunächst mit essigs. Kali behandelt, das Pro-  
 pylbromid hierauf mit wässerigem Ammoniak in verschlossenen  
 Gefässen auf  $100^{\circ}$  erhitzt, und die abgeschiedenen Oel-  
 schichten zuletzt mit gepulvertem Aetznatron behandelt.

Alkohol wurde zuerst über Potasche, zuletzt über  
 Calciumbromid getrocknet. Sie beschreiben ihn als farb-  
 los, nicht fuselartig riechende Flüssigkeit von 0,812  
 spec. Gewicht bei  $16^{\circ}$ , die bei  $97$  bis  $98^{\circ}$  siedet (bei  
 760 MM. Bar.). Bei der Oxydation liefert er Propion-  
 säure, ohne Beimengung von Kohlensäure. Das daraus  
 dargestellte Jodid kochte zwischen  $102$  und  $103^{\circ}$  (770  
 MM. Bar.) und zeigte das specifische Gewicht 1,734  
 bei  $16^{\circ}$ .

Auch J. Pierre und Puchot (1) veröffentlichen  
 Neuem (2) Ihre bei der Untersuchung des Gährungs-  
 propylalkohols erhaltenen Resultate, welche nur wenig  
 von den früheren abweichen. (Der Siedepunkt wird jetzt  
 $98^{\circ}$  angegeben.)

Henry (3) stellte das *Monoisopropylsulfür*, das Hydro-  
 propylsulfür und das Cyanisopropylsulfür dar. Diese

1) Compt. rend. LXIX, 95; Chem. Centr. 1869, 886. — (2) Vgl.  
 Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1868, 434. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 495;  
 Chem. Centr. 1869, 900; Zeitschr. Chem. 1870, 53.

urch Einwirkung des Isopropyljodids auf <sup>Geschwefelte Isopropyl-  
verbindung.</sup> kalium, das Hydroschwefel- und Schwefel-  
 treffender alkoholischer Lösung gewonnen.  
 der Monoschwefel- und der Schwefelcyan-  
 las Gemisch in wohlverschlossenen starken  
 . einiger Stunden im Wasserbade auf 100°  
 Die gebildeten Aether werden aus der  
 ung durch Wasser niedergeschlagen. Die  
 Körper sind leicht bewegliche farblose  
 löslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol  
 Allgemeinen sind sie den entsprechenden  
 en zum Verwechseln ähnlich. Sie sind  
 sser und geben dieselben Reactionen.  
 opyl,  $C_3H_7 \cdot GNS$ , kocht bei 149 bis 151°.  
 20° = 0,963. Diese Verbindung gehört  
 pe des Senföls, denn sie verbindet sich  
 iak. *Schwefelisopropyl*,  $(C_3H_7)_2S$ , siedet  
 as Schwefeläthyl bildet es mit verschie-  
 len krystallinische Verbindungen. So mit  
 limatlösung einen weissen, aus krystalli-  
 ebildeten Niederschlag, entsprechend der  
 $HgCl_2$ . *Hydroschwefel-* oder *Mercaptan-*  
 IS. Siedepunkt liegt bei 45°. Es reagirt  
 cksilberoxyd und giebt ein weisses Pulver,  
 ndem Alkohol löst und durch Erkalten in  
 . krystallisirt, entsprechend der Formel  
 Die alkoholische Lösung des Mercaptan-  
 e Bleisalze gelb, essigs. Kupferoxyd weiss,  
 ydverbindungen ebenfalls weiss.  
 und A. Rossi (1) haben den *normalen* <sup>Normaler  
Butylalkohol</sup>  
 der Buttersäure (vermuthlich Gährungs-

LXVIII, 1861; Ber. d. deutsch. chem. Ges.  
 em. Pharm. CLI, 121; Chem. Centr. 1869, 967;  
 511; J. pr. Chem. CVII, 432; Bull. soc. chim.

**Hermak**  
**Butylalkohol**

**Ölbrunsi**  
**butylalkohol**



zeigte das spec. Gewicht 0,8055 bei 16°,8 und den constanten Siedepunkt 108°,5 (bei 760 M.). Er löst Chlorcalcium, Kalihydrat und essigs. Kali leicht auf; setzt man ihn zu auf — 15° abgekühlter Schwefelsäure, so wird er fast vollständig in Butyläther-Schwefelsäure verwandelt. Bei gewöhnlicher Temperatur entstehen hauptsächlich Butylen und Polymere. Das *Butyljodid*,  $C_4H_9J$ , wurde durch Behandlung mit starker Jodwasserstoffsäure dargestellt. Es siedet bei 121°. Das spec. Gewicht ist 1,630 bei 0°; 1,603 bei 16°; 1,548 bei 50°. Das *Butylbromid*,  $C_4H_9Br$ , in analoger Weise erhalten, siedet bei 92°; spec. Gewicht 1,270 bei 16°. *Salpetersäure-Butyläther*,  $C_4H_9NO_3$ , ist eine farblose, bei 123° siedende Flüssigkeit von 1,038 spec. Gewicht bei 0° und 1,020 bei 16°. Eingeathmet bewirkt es heftiges Kopfweg. Zu seiner Darstellung wurde in eine Mischung von 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 1 Vol. Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht, welche in einer Kältemischung von Salz und Eis stand, mittelst eines in eine feine Spitze ausgezogenen Trichters allmählig und unter Umrühren fast 1 Vol. des Alkohols zugesetzt, das sich oben abscheidende Oel mittelst des Scheidetrichters getrennt und mit einer Lösung von Soda destillirt. Das Uebergehende wurde mit Chlorcalcium getrocknet. In der Kälte wird es weder von concentrirter Schwefelsäure noch von Kalilauge angegriffen. Alkoholische Kalilauge verharzt es größtentheils. *Salpetrigsäure-Butyläther*,  $C_4H_9NO_2$ , wurde durch Einleiten eines langsamen Stromes von salpetriger Säure in den Alkohol dargestellt. Es ist eine gelbe, sehr bewegliche Flüssigkeit, deren Siedepunkt etwa 67° beträgt. Spec. Gewicht 0,894 bei 0°; 0,877 bei 16°; 0,826 bei 50°.

*Quecksilber-Butyl*,  $(C_4H_9)_2Hg$ , ist leicht durch Behandlung einer Mischung von Butyljodid und etwas Essigäther mit Natriumamalgam darzustellen. Es wurde als farblose durchsichtige Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,747 bei 0° und 1,719 bei 16° erhalten. Für sich kann es nicht, wohl aber mit Wasserdämpfen destillirt werden. Durch

Gährungs-  
butylalkohol.

Zink

ff(

GH,

zufu

da

h c

G(

e.

gab

ren

[alt

w (

z ]

koc

bei

) e

inka

a (4

nic

st b

id i

ich

rsat

reku

leite

e v

rige

z. ch

hr. C

Ann.

entr.

581

stimmt mit der Formel  $C_4H_8Br_2$ .  
 Ueberschufs von Natrium zersetzt  
 es in einer Kältemischung ver-  
 stillirt zeigt es den constanten  
 758 MM. Es ist *Butylen* (Aethyl-  
 es rückwärts wieder das soeben  
 $C_4H_8Br_2$ ), mit concentrirter Jod-  
*jodid*, welches bei 120 bis 121°  
 d dessen Dichte bei 0° = 1,634.  
 sich sehr einem anderen, eben-  
 butyljodid, und unterscheidet sich  
 ichtigkeit, mit welcher es schon  
 atur mit essigs. Silberoxyd ein  
 it bildet. Letzteres lieferte bei  
 ein Hydrat, welches gegen 95°

bei niederer Temperatur und in  $\frac{2}{3}$   
 Raum bei Anwesenheit von über-  
 yd das von ihm früher beschrie-  
*chlorige Säure* wirken. Die Ab-  
 zieht sich langsam, aber vollstän-  
 rgend ein Gas dabei entwickelt.  
 zung sind *Butylenchlorhydrin*, so-  
 aliches Oel, welches hartnäckig  
 hält, und welches besteht etwa  
 loid ( $C_4H_8Cl_2$ ), zur Hälfte aus  
 icht ganz ohne Zersetzung destil-  
 Besten mit Hülfe von Wasser.  
 Die Analyse dieses Productes  
 des gechlorten Dibutylenchlorürs  
 es jedoch dahingestellt, ob diese

ung zufällig ist oder eine im Ueberschuss einen eigenthümlichen Geruch erinnernden Geruch. Dasselbe wurde mit Wasser versetzt und unter häufiger Umrührung durch Sauerstoff neutralisirt. Die Ausbeute an Butylalkohol aus dem angewandten Butylchlorid betrug 10 g. Der Rückstand enthielt noch Butylchlorid, welches mit Wasser gewaschen wurde, die wässrige Lösung mit Wasser verdünnt und dann über Natriumcarbonat abgedestillirt wurde. Der Rückstand des secundären Butylalkohols hatte einen Geruch. Die Oxydation des Butylalkohols mit Chromsäure (1) waren Essigsäure und Ethylmethylecarbinol. Der Butylalkohol giebt also mit nur einer Reduction mittelst Natrium, den es auch bei der Oxidation giebt, und darauf folgend steht vollkommen in der That. Solches kürzlich Butylchlorid mit unterchloriger Säure nicht für angemessen. Es ist besser auf eine Concentration zu ziehen. Es ist das Chlorhydrin, welches durch Wasserstoff entsteht, und dass erst

bei äthylirtem Aethanol; Ann. Chem. Pharm. 1

Masse als er sich bildet, sich weiter mit Wasserstoff zu secundärem Butylalkohol verbindet. Dasselbe läßt sich von dem Propylenchlorhydrin sagen. Um diesen Zweifel zu beseitigen, wäre es nothwendig, die Behandlung des Chlorhydrins mit nascirendem Wasserstoff in einer stets sauer erhaltenen Flüssigkeit vorzunehmen.

E. T. Chapman und M. H. Smith (1) geben an, <sup>Amylalkohol.</sup> daß eine mit Natronhydrat gesättigte Lösung von gewöhnlichem Amylalkohol aus Fuselöl bei der Destillation zuerst den optisch-wirksamen Alkohol übergehen läßt. Nach einiger Zeit geht selbst bei 200° wenig mehr über, und nach Wasserzusatz destillirt ein Alkohol von bedeutend geringerem Drehungsvermögen über. Durch mehrmalige Wiederholung derselben Behandlung gelingt es, einen optisch-unwirksamen Amylalkohol zu gewinnen. In einer anderen Mittheilung (2) ist noch angegeben, daß letzterer bei etwa 124° siede und bei der Oxydation keine Baldriansäure gebe, wonach er wahrscheinlich mit dem Amylenhydrat identisch sei.

E. T. Chapman und M. H. Smith (3) stellten <sup>Amylbromide</sup> durch Erwärmen von Amylalkohol mit concentrirter Bromwasserstoffsäure das *Amylbromid*  $C_5H_{11}Br$  dar, und fanden sein spec. Gewicht (4) 1,217. bei 16°, seinen Siedepunkt 121° bei Normaldruck. Sowohl das optisch-unwirksame, als das rechtsdrehende Bromid scheinen den gleichen Siedepunkt zu haben, wenigstens zeigten die verschiedenen Portionen des Destillats dasselbe Drehungsvermögen.

Im Anschluß an Seine früheren Versuche (5) theilt C. <sup>Octylverbindungen.</sup> Schorlemmer (6) das Resultat der Vergleichung der Oxydationsproducte des *Octans* (Octylwasserstoff) mit, wel-

(1) Lond. R. Soc. Proc. XVII, 308. — (2) Chem. News XIX, 102. — (3) Chem. Soc. J. [2] VII, 198; Chem. News XIX, 198; Zeitschr. Chem. 1869, 471; J. pr. Chem. CVII, 259. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1860, 7. — (5) Jahresber. f. 1868, 447. — (6) Lond. R. Soc. Proc. XVIII, 25; Ann. Chem. Pharm. CLII, 152; Zeitschr. Chem. 1870, 46.

Octylverbindungen.

ches einmal aus Steinöl, das anderemal durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf das secundäre Octyljodid (1) erhalten wurde. *Das Octan des Steinöls*, dessen Siedepunkt gewöhnlich als zwischen 116 und 120° schwankend angegeben wird, scheint höher zu sieden. Schorlemmer fand, daß bei lange fortgesetzter fractionirter Destillation die Hauptmenge zwischen 120 und 125° übergehe. Er erhitzte dieselbe mit Salpetersäure lange Zeit und fractionirte sie wiederholt über Natrium. Die bei weitem größte Menge ging nun zwischen 122 und 125° über und diese wurde durch geeignetes Behandeln mit Chlor in *Octylchlorid* verwandelt, das als eine farblose, nach Orangen riechende, bei 173 bis 176° siedende Flüssigkeit erhalten wurde. Bei der weitergehenden Behandlung, Erhitzen des Octylchlorids mit Kaliumacetat und conc. Essigsäure auf 200° bildet sich wesentlich *Octylen*, nur in kleiner Menge *Octylacetat*, eine bei 200 bis 205° siedende, angenehm nach Birnen riechende Flüssigkeit. Der daraus dargestellte Alkohol stimmt in physikalischen und chemischen Eigenschaften genau überein mit dem aus Ricinusöl erhaltenen. Sein Siedepunkt ist 180 bis 182°; seine Oxydationsproducte sind Essigsäure und Capronsäure, als Zwischenglied ein neutrales Oel, wahrscheinlich Methylönanthol. Schorlemmer hat jedoch auch eine kleine Menge einer Säure von der Zusammensetzung der Caprylsäure erhalten, wahrscheinlich herrührend von einer kleinen Menge eines beigemengten primären Alkohols. Der Siedepunkt des Chlorids stimmt eben so genau überein mit dem der entsprechenden Verbindung aus Ricinusöl, der des Acetats ist höher; das secundäre Octylacetat siedet nach Bouis bei 193°, was auch mit der Angabe von Cahours und Pelouze stimmt, welche dasselbe aus bei 116 bis 118° siedendem Octan dargestellt haben. Das *Octan*, welches

(1) Vgl. Jahresber. f. 1868, 447.

ung von Zink und Salzsäure auf das <sup>Octylverbindungen.</sup>  
 id erhält, siedet ganz constant bei 124°;  
 tellte Chlorid riecht nur schwach oran-  
 den Siedepunkt 174 bis 176°. Mit con-  
 re und Kaliumacetat während einiger  
 erhitzt, bilden sich in gleicher Menge  
 stylen. Das Acetat siedet bei 198 bis 202°  
 ihm nach Birnen. Der daraus darge-  
 tte keinen constanten Siedepunkt, er  
 180 und 190°. Die Hauptmenge ging  
 186° über; sein Geruch war dem des  
 ls sehr ähnlich. Seine Oxydationspro-  
 lsäure, ein neutrales Oel; dagegen ent-  
 von Essigsäure, woraus hervorgeht, daß  
 lüssigkeit einen primären Octylalkohol  
 scheint verschieden zu sein von dem  
 is dem ätherischen Oele der Samen von  
 ium dargestellten primären Octylalkohol.  
 Schorlemmer's erstarrt auf Wasser  
 nicht bei 0° und wäre demnach ver-  
 welche in Fetten vorkommt, sowie von  
 re erhielt. Das neutrale Oel, welches  
 re gebildet hatte, hält Schorlemmer  
 t Natriumbisulfit giebt es eine krystalli-  
 Seine Oxydationsproducte mit Chrom-  
 heinlich Propionsäure und Valeriansäure,  
 ine Spur Essigsäure. Dieses veranlaßt  
 neben dem primären Alkohol in der al-  
 gkeit einen secundären Alkohol anzu-  
 bestimmt verschieden ist von dem Me-  
 und in dem er das Aethylamylcarbinol  
 nuthet. Schorlemmer hebt als sehr

vor, daß das im 1  
ethylhexylcarbinol  
rbinol in Octan  
wieder darstellt, mi  
nols mit Aethylam  
che, daß die aus  
1 Alkohole bei d  
gleiche Anzahl v  
auch Acetone lie  
mischen aus prim

[1) fand bei der U  
*racleum Spondylium*  
rarten eines Octy  
re besteht. Das s  
h Destillation mi  
rm.) wurde durch  
heile geschieden, (e  
eils Octylalkohol),  
bis 208° siedete.  
•  $C_8H_{17}O \cdot C_2H_5O$   
; er zeigte einen at  
gewürzhaften Gei  
stiger Kalilauge w  
abgeschieden und  
ende Flüssigkeit v  
Wasser ist er fast  
nischbar. Die mi  
läure wurde durch  
ner Verbindungen



ol wurden ferner folgende Verbindungen dargestellt: *Octylalkohol*. *Chlorid*  $C_8H_{17}Cl$ ; farblose, in Wasser in verdünntem Weingeist schwer, in Aether leicht löslich. Siedepunkt  $37.5^\circ$ . *Octylbromid*  $C_8H_{17}Br$ ; spec. Gew. bei  $00^\circ$ . *Octyljodid*  $C_8H_{17}J$ , mit amorph dargestellt, siedet bei  $220$  bis  $222^\circ$ . Bei der Destillation färbt es sich in Aether  $C_8H_{17}O \cdot C_8H_9O$ , durch Erhitzen. Kali in zugeschmolzenem Rohr  $249$  bis  $251^\circ$ ; spec. Gew.  $0.8624$ . *Octyläther*  $C_8H_{17}O \cdot C_8H_{15}O$ , wurde durch Destillation als farbloses, geschmack- und geruchlos erhalten. Es siedet bei  $305$  bis  $306^\circ$ . *Benzoësäure-Octyläther* riecht nach Benzoesäure, siedet bei  $305$  bis  $306^\circ$ .

Der flüchtige Theil des ursprünglichen Oils, der bei  $268$  bis  $271^\circ$  siedende  $C_8H_{17}O \cdot C_8H_{11}O$  abgeschieden. Die dargestellte *Capronsäure* kochte bei gewöhnlicher Temperatur ölig. Bei  $-10^\circ$  zu einer weissen Masse. Geruch nach flüchtigen Fettsäuren. Schwer löslich. Ihr Kalksalz scheidet sich beim Verdunsten in Krystallen aus, die an der Luft verwitern. In heissem Alkohol und schmilzt bei  $100^\circ$ . Ihr Silber- oder Kupfersalz krystallisirt aus der wässrigen Lösung in Blättchen, die bald matt werden.  $C_8H_{11}O_2Ag$  ist in viel heissem Wasser löslich. Scheidet sich daraus beim Erkalten in Krystallen ab. Diese Säure mit der Capronsäure lässt sich vorläufig nicht feststellen (nebst viel Essigsäure) wurde

lem bei der Destillation der übergehenden Wasser nach hohe Siedepunkt des oben elcher mit dem nach H. .  $19^{\circ} = 192^{\circ}$ ) berechneten t scheinlich, daß derselbe ein hat wurde auch durch Ox Kali und Schwefelsäure (crystallinische Masse, von s und schwachem Geruch erhalt und siedet bei  $232$  bis  $234^{\circ}$ . I cht sie schweißähnlich, Spec. Gew.  $0,9139$  bei  $20^{\circ}$  at sie schwer löslich und kr  $10^{\circ}$  fast vollständig in dün

*Natronsalt*  $C_8H_{15}O_2Na$  ist ich, woraus es beim Verdun allisirt. Der *octyls. Baryt* ( langsamen Erkalten der flachen Nadeln, die trock zeigen. In viel heißem W *ls. Kalk*  $(C_8H_{15}O_2)_2Ca +$  adeln von Seideglanz, schw *barytsalt*. In Weingeist ist e *salt* fällt bei der doppelten en Schuppen nieder, die sic *ls. Octyls. Blei*  $(C_8H_{15}O_2)_2P$  is  $84^{\circ}$  schmelzender Nieder Wasser, aber in heißem W Blättchen krystallisirt. Das *K* ünner Niederschlag, der beim aballt, bei  $264$  bis  $266^{\circ}$  schr ingeist krystallisirt. Das *z* weißer schuppiger Niedersc m Wasser etwas löslich

schender Weingeist löst es und scheidet ab. Das *Silbersalz*  $C_8H_{15}O_2Ag$  ist ein Niederschlag, der wenig empfindlich gegen Kochen mit viel Weingeist oder Wasser wieder niederfällt. Das *Quecksilberoxyd* er, in heißem Wasser erweichender und Niederschlag. Er schmilzt bei 113 bis 114°. Das *äthyläther*  $C_8H_{15}O_2 \cdot C_2H_5$  ist ein angenehmes, leicht bewegliches Oel, von 0,8728  $\rho$ ; es siedet bei 204 bis 206°.

Erhalten aus obigem Octylalkohol auch den *Octylwasserstoff*, und zwar aus dem Jodid durch Natrium Rectification über Natrium, eine Methode, die empfehlenswerth fand. Der *Octylwasserstoff* hat den Siedepunkt 124 bis 125° und bei 4  $\rho$  0,7124. Nebenbei wurde das bei 278°  $C_{16}H_{34}$  erhalten, welches durch Abkühlen in Aetherweingeist mittelst einer Kältemischung weißem perlmutterglänzenden Blattmelzpunkt, erhalten wurde.

Wasserstoff erscheint hiernach mit dem aus Octylalkohol erhaltenen Kohlenwasserstoff (1) verschieden von dem isomeren Kohlenwasserstoff (2) (vgl. d. Bericht S. 368). Zincke und Orlemmer's Vorgang obigem Alkohol (1):



Orlemmer (2) erhielt bei der Oxydation von Octylalkohol (1) aus Octylen dargestellt (3) war, durch Oxydation von Octylalkohol (1) mit chromsaurem Kali und verdünnter

1. f. 1868, 447. — (2) Bull. soc. chim. [2] XII, 1869, 727; Chem. Centr. 1869, 920. — (3) Vgl. 18.

en Methylönanthol  
und Essigsäure, a  
1 der Alkohol aus  
nit demselben Oxy  
neben Propionsäu  
mont (1) hat das  
directe Vereinig  
largestellt :



rde nach Schüt  
eiten von trocken  
igsäure-Anhydrid  
ältemischung von  
n 14 Grm. Octyle  
at wurde das Ess  
ann mit Wasser v  
schicht entwässert  
stochlorhydrin eine  
von angenehmem  
t. Spec. Gew. 1,  
opfdichte wurde z  
es schwierig ange  
senen Gefäßen au  
lenoxyd  $C_8H_{16}O$ ,  
eift.

) hat Seine Ansicht  
getheilt. Es gentl



hole und deren Substitutionsproducte

1. Verhältniss des Glycerins hält  
an, dass hiernach das Dichlo

OH erhält, wonach durch umg

OH, also *normaler* Propylalko

rend nach der Angabe von  
*isopropylalkohol* auftritt. Ko.

Constitutionsformel genöthig  
andären Alkohol zu betrachte  
daraus hervorgehende Aeorole

1. als *Keton*  $\text{C}\Theta \begin{matrix} \text{GH} \\ \text{GH}_2 \end{matrix}$  aufzufas

er (2) hat nach Zusatz von B  
ier Molecule *Epichlorhydrin* un  
ectification zwei Flüssigkeiten  
roxychlorid und *Dibromchlorhy*  
s ging bei 195 bis 200° über,  
bei 15° und roch ähnlich wie l  
gende Bildungsgleichung :



, man hiernach in dem Epichlo  
sein der Hydroxylgruppe an

2) hat das *Dichlorhydrin*, welch  
Salzsäure in ein Gemisch von  
d. Eisessig erhält, mit dem  
von Epichlorhydrin und rau

7, 574. — (2) Ber. d. deutsch. ch  
Pharm. CLII, 319; Zeitschr. Che  
ber. f. 1860, 461. — (4) Zeitsch

Chemie.

hydrin verg

teilung von  
n neutralen  
*glycerindisu*  
hydrin erh

$\text{H}_2\text{O}(\text{SO}_3\text{K})_2$   
eses zum  
Epichlorh  
*Cyankaliu*  
eine, in W  
e sind in A  
. mit Kalil  
 $\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}$  ei

er Darstellu  
Beilstein  
Glycerin  
nd Glyoxy  
einanderstel  
in, mit ein  
t hatten,  
m Syrup d  
setzt und  
ng nach  
Während  
en sich spä  
yd. Die  
mit Gypselös  
erschlag,

- (2) Jahres  
mitschr. Chem.  
] XIII, 438.

solche sich ausschieden, waren nicht Quadratern von prismatischer Form. Die Traubensäure wie das Kalksalz, wurden analysirt. Der trocknete traubens. Kalk hält noch zurück, welches erst gegen 200° vollkommen. Die Krystalle der Säure erscheinen als rhombische Prismen. Die drei Winkel, welche die Flächen mit den beiden Abstumpfungskanten und diese unter sich bilden, wurden 146°30', 153° gefunden, nahe wie frühere de la Provostaye. Der auffallende Umstand, daß ein Körper, dessen Molecul aus dem Glycerin, einer nur 3 Atome enthaltenden Substanz, entstanden sein eine Verunreinigung des Glycerins durch Traubenzucker vermuthet werden, diese wurde gefunden. Da man sich die Traubensäure als Oxydation von Glycerinsäure und Ameisensäure denken kann :



(1) bei der Oxydation des Glycerins wirkte erhielt, eine Thatsache, welche von bestätigt wird, so versuchte Letzterer die Oxydation auf diesem Wege. Heintz mischte die Glycerinsäure, welche aus etwa 250 Grm. erhalten worden war, mit 60 Grm. von spec. Gew. 1,09 und 40 Grm. Salpeter von spec. Gew. 1,5. Die Mischung erwärmte sich und es traten Dämpfe aus. Im Wasserbade wurde zum Sieden erhitzt. Der Rückstand, mit Wasser gemischt, wurde durch ein feines weißes Filter filtrirt. Der Kalk zu Boden fallen. Die erwartete

Oxydation  
des Glycerins.

Bildung der Traubensäure gelingt nicht auf Ein gleich negatives Resultat erhielt Heintz Oxydation von Glycolsäure mittelst Salpetersäure auch bei der Oxydation des Glycerins bildete sich erwartete, daß 2 Mol. Glycolsäure unter 1 H sich zu Traubensäure vereinigen sollte natürlich nur Oxalsäure. Heintz vermuthete Grund dieser Versuche in dem Glycerin zu dessen Körper  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  die Elementaranalyse nicht entscheiden konnte die Traubensäure in dem nicht löslichen Bleisalz war; welches bei allmählicher Neutralisation Glycerinsäure zu Boden fiel, fand sich die Glycolmutterlauge von der Krystallisation des Glycerins neben viel Glycerin vor. Die braune syrupartige Krystalle mehr liefernde Mutterlauge wurde mit Wasser, dann unter stetem Umrühren mit kaltem Alkohol, und zuletzt, sobald die dadurch erzeugte Trübung nicht mehr verschwand, schnell mit kaltem Menge Alkohol vermischt. Es entstand dadurch ein zusammenballender Niederschlag, und durch diese Operation wurde das Glycerin ganz von der mittelst Schwefelwasserstoff aus dem Bleisalz erhaltenen Glycolsäure wurde das Kalksalz dargestellt. Dieses war noch etwas unrein; es wurde mit Kupfersalz verwandelt, welches wegen seiner Löslichkeit in kaltem und selbst kochendem Wasser die Beimengungen (Glycerinsäure) zu trennen gelang bei der Oxydation des Glycerins erfolgendermaßen. Aus der zuerst gebildeten  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ , schwindet zuerst ein Glied, indem es 1 At. Sauerstoff aufnimmt und zu Traubensäure übergeht, während die beiden anderen Glieder zu Glycolsäure zusammentreten. Diese wird weiter oxydirt in Glyoxylsäure und Oxalsäure weiter



Carius hatte durch Einwirkung von Brom auf Di-<sup>Propylphycit.</sup>chlorhydrin eine als *Dichlorbromhydrin* (1) bezeichnete Substanz, deren Formel  $C_3H_5OCl_2Br$  sein sollte, erhalten, welche durch Zersetzung mit Barythydrat den sog. *Propylphycit*,  $C_3H_4(ΘH)_4$ , gab. Die Existenz eines *vierwerthigen* Alkohols mit 3 At. Kohlenstoff wurde für unwahrscheinlich erklärt, durch Versuche von Claus (2) aber die alkoholische Natur des Körpers in Frage gestellt, derselbe vielmehr als *Aldehyd* der Glycerinsäure bezeichnet.

Neuerdings erschien nun eine, aus dem Laboratorium von Carius hervorgegangene Arbeit von J. G. Wolff (3), welche die früheren Angaben von Carius durchaus zu bestätigen versucht. Das *Bromdichlorhydrin* wurde durch Erwärmen einer Mischung von 1 Mol. *trockenem* Brom und 1 Mol. Dichlorhydrin in einer mit Rückflusskühler versehenen Retorte, zuletzt unter Erwärmen auf  $100^{\circ}$  dargestellt und zeigte die früher von Carius angegebenen Eigenschaften. Wolff fand nun, daß dieser Körper beim Schütteln mit Wasser sich vollständig in ein krystallisirbares Hydrat verwandelt, das nach Carius' Messung in rhombischen Krystallen, mit den Flächen  $OP$ ,  $P$ ,  $P_{\infty}$  und dem Axenverhältniß  $0,5418 : 1 : 1,8752$  anschiefst. Die Analyse führte zu der Formel  $C_3H_7O_2Cl_2Br$ , worin 1 Mol. Krystallwasser angenommen wird (4). Durch Trocknen über Schwefelsäure von Krystallwasser befreit bleibt das sog. reine Bromdichlorhydrin als gelblich gefärbtes, nicht dickflüssiges Liquidum von heftig angreifendem Geruch

(1) Jahresber. f. 1865, 499. — (2) Jahresber. f. 1868, 452. — (3) Aus dessen Inaugural-Dissertation in Ann. Chem. Pharm. CL, 28; Zeitschr. Chem. 1869, 464. — (4) Nach einer späteren Mittheilung von Carius (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1870, 393) sind diese Krystalle vielmehr die Krystallwasserverbindung eines zur *Acetongruppe* gehörigen Körpers, von der Zusammensetzung  $C_3H_5Cl_2Br_2Θ + 4H_2Θ$ , welcher beim Erhitzen mit Wasser, Weingeist oder Barythydrat, wesentlich in gleicher Weise, nämlich in Chlor-, Brom-Wasserstoff, Ameisensäure und Glycolsäure zerfällt.

anise

bei

assen

n &

ichle

sie

ch &

hydr

lorf

in

er B

äur

und

nsge

holt

ei d

rwa

beim

lkon

lich

rytl

ar i

er I

arch

fsä

sog

vie

ichle

sulfl

Sch

ine

Ma

ber

e at

an

geist

Ni

farbene Kupferniederschlag erhält die Formel  $C_3H_6CuS_2O_2$ , <sup>Propylphycit.</sup> der aus salpeters. Quecksilberoxydlösung gefällte gelbe Niederschlag  $C_3H_4Hg_2S_2O_2$  und sie werden als Metallverbindungen des Mercaptans der Propylphycitreihe betrachtet. Durch Oxydation mit Salpetersäure löst sich dieses sog. Mercaptan allmählig auf und nach dem Verdampfen und Sättigen mit kohlens. Baryt (wobei nur äußerst geringe Mengen von schwefels. Baryt hinterbleiben) erhält man ein amorphes *Barytsalz* von der Formel  $C_3H_6BaS_2O_8$ . Durch Umsetzung mit schwefels. Kupferoxyd wurde daraus ein *Kupfersalz*  $C_3H_6CuS_2O_8$  dargestellt, das sehr hygroskopisch, in Wasser und Weingeist löslich ist. Durch Uebergießen mit weingeistigem Ammoniak wird es in ein dunkelblaues *Cuprammoniumsalz* verwandelt, das nach einer Kupferbestimmung die Formel  $C_3H_6(CuN_2H_6)S_2O_8$  erhält.

Wolff beschreibt auch noch die von Ihm bei der Behandlung von Dichlorhydrin mit Chlorgas erhaltenen Resultate. Bringt man in eine mit trockenem Chlorgas gefüllte Flasche Dichlorhydrin und setzt sie verschlossen dem directen Sonnenlicht oder auch dem Tageslicht einige Tage aus (schneller erreicht man dasselbe, wenn man einen trockenen Chlorstrom durch Dichlorhydrin bei  $40^\circ$  leitet), wäscht dann mit Wasser und rectificirt, so geht bei  $172$  bis  $173^\circ$  ein farbloses Oel über, von 1,432 spec. Gewicht bei  $14^\circ$ . Wolff leitet aus Seinen Analysen die Formel  $C_3H_5Cl_2O$  für diese Verbindung ab. Sie gleicht auch im Geruch der oben beschriebenen Chlorbromverbindung und geht wie diese mit Wasser eine in feinen Nadeln krystallisirende Verbindung ein, die schon bei  $-4^\circ$  schmilzt.

Wolff ermittelte noch das spec. Gewicht und die Ausdehnung des von Carius als *Triäthylpropylphycit* bezeichneten Körpers. Ersteres ist 0,976 bei  $0^\circ$ ; der Ausdehnungscoefficient zwischen  $0$  und  $38^\circ$  0,00096 für  $1^\circ$ ; zwischen  $0$  und  $84^\circ$  0,00113 für  $1^\circ$ . Mit Wasser zusammengebracht trübt er sich und sinkt in dem Wasser zu Boden.

**Propylphyc.** A. Claus (1) theilt einige Angaben von Wolff mit. Wir Er seine Ansicht, der Propylphyc säure-Aldehyd, aufrecht hält. I man bei Gegenwart von Wasser Behandlung von Dichlorhydrin m erhalte, welches mit Wasser ein dung gebe. Das durch Zerlegu stehende Product zeigte nach En eine saure Reaction. Nach dem liefs sich der Baryt durch Ko Die Formel des sog. Propylphyc sehr zweifelhaft.

**Allylalkohol.** B. Tollens und H. Henn Glycerin durch Erhitzen mit Oxa alkohol (3) näher untersucht. Di dende Kohlensäureentwicklung , beginnt aber gegen 190° von 1 Allylalkohol mit anderen Körpe durch Behandlung mit Kalihydrat Baryt und Rectification befreit w 92°; in einer Kälte von — 90° alkohol entsteht durch weitere Ze deten Monoformine (Ameisensäure



Das Monoformin läfst sich dur ausziehen und bleibt beim Verd neutrales Oel zurück, das im 165° siedet, für sich erhitzt ab Kohlensäure in Allylalkohol über

(1) Ann. Chem. Pharm. CLIII, 116  
— (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 186 266; Zeitschr. Chem. 1869, 88; J. pr. chim. [2] XI, 394. — (3) Vgl. Jahresber.

B. Tollens (1) giebt an, der *Allylalkohol* vereinige Allylalkohol. sich nur sehr schwierig mit nascirendem Wasserstoff und bilde dann keinen *Isopropylalkohol*, wohl aber, wie es scheint, etwas normalen Propylalkohol. Bei Einwirkung von Chlor auf eine wässrige Lösung von Allylalkohol entsteht neben anderen Producten eine bei 180 bis 184° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung  $C_3H_5Cl_2O$ , welche mit Natriumamalgam wieder Alkohol zu liefern scheint, wie Markownikoff's analoge Bromverbindung.

B. Tollens (2) hat ferner aus Allylalkohol mit Bromphosphor das *Allylbromid*  $C_3H_5Br$  dargestellt und giebt an, daß sein spec. Gewicht 1,452 bei 0°, sein Siedepunkt 70° sei. Es tauscht sein Brom beim Zusammenkommen mit Kalium- oder Silbersalzen leicht aus. In einer späteren Mittheilung (3) giebt Er den Siedepunkt 70 bis 71°,5 bei 772,6 MM. Druck an. Das aus Allylalkohol und Phosphorchlortür bereitete *Allylchlorid* zeigte den Siedepunkt 46 bis 47°,5 (bei 772,5 MM. Druck). Dieselbe Verbindung aus Allylalkohol und Salzsäure dargestellt kochte bei 45,5 bis 47° (756,9 MM. Druck). Ueber Siedepunktsdifferenzen, namentlich zwischen den Allylverbindungen, Propylverbindungen und Aethylverbindungen, haben A. Oppenheim (4) und B. Tollens (5) Bemerkungen mitgetheilt.

Das *Diallyl* verbindet sich, nach L. Henry (6), sehr leicht und lebhaft mit *Untersalpetersäure* zu einem Körper von der Formel  $C_6H_{10}(N\Theta_2)_4$ . Man erhält denselben durch Eintragen der Untersalpetersäure in eine Lösung des Kohlenwasserstoffs in absolutem Aether, die durch ein

Diallyl und  
Untersalpe-  
tersäure.

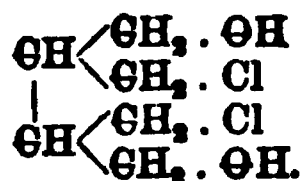
(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 124; Zeitschr. Chem. 1869, 174. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 40; Compt. rend. LXVIII, 268; Zeitschr. Chem. 1869, 344; J. pr. Chem. CVII, 185; Bull. soc. chim. [2] XI, 394. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 82; Bull. soc. chim. [2] XI, 398. — (4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 46. — (5) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 83. — (6) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 279; Zeitschr. Chem. 1869, 479.

Gemisch aus Eis und Kochsalz abgekühlt ist. Er bildet weisse Krystalle. Henry glaubt, daß dieses eine neue Methode zur Darstellung von Nitroproducten geben wird.

Diallyl und  
unterchlorige  
Säure.

— Das *Diallyl* verbindet sich auch leicht mit unterchloriger Säure. Es entwickelt sich viel Wärme, und der Kohlenwasserstoff, der leichter als Wasser ist, verwandelt sich in ein fettartiges schweres Oel, das *Dichlorhydrin*, von der Zusammensetzung  $C_6H_{10}(OH)_2Cl_2$ . Nimmt man für das *Allyl* die mögliche und selbst wahrscheinliche Formel  $\begin{smallmatrix} CH_2 \\ | \\ CH \\ | \\ CH_2 \end{smallmatrix}$  an, so würde dieses *Hexylendichlorhydrin* folgende

Constitution haben :



Acetylen.

P. P. de Wilde (1) giebt an, daß *Acetylen*gas sich mit Wasserstoffgas direct vereinigt unter dem Einfluß von Platinschwarz in der Kälte. Bei überschüssigem Wasserstoffgas nehme 1 Vol. Acetylen 2 Vol. Wasserstoffgas auf, so daß also  $C_2H_6$  entstehe; wenn Wasserstoff in geringerer Menge vorhanden sei, scheine Aethylen sich zu bilden.

Acetylen-  
quecksilber-  
verbindung.

Leitet man, nach H. Bassett (2), einen Strom von Leuchtgas (oder überhaupt acetylenhaltiges Gas) durch eine mit Kalilauge versetzte Lösung von Quecksilberjodid in Jodkalium, so entsteht ein hellgelber Niederschlag  $C_2HHgJ + Hg\Theta$ , der beim Erhitzen schwach explodirt, und mit Salzsäure *Acetylen*gas entwickelt.

Acetylen und  
Brom.

Man hat angegeben (3), daß das Acetylen bald leicht, bald nur schwierig mit Brom sich vereinigt; Berthelot (4)

(1) Bull. soc. chim. [2] XII, 103. — (2) Chem. News XIX, 28; Zeitschr. Chem. 1869, 314; Bull. soc. chim. [2] XII, 270. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1864, 487. — (4) Bull. soc. chim. [2] XI, 372; Zeitschr. Chem. 1869, 532.

hat nun gefunden, daß das Licht eine wesentliche Bedingung für die Bildung der Verbindung ist. Sollte bei der Analyse von Gasgemengen das Acetylen nicht durch Brom absorbiert werden, so geschieht dies stets durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure, während  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Stunde.

Berthelot und Jungfleisch (1) ließen *Acetylen* Chlorüre des Acetylens. auf Antimonchlorid einwirken. Unter lebhafter Wärmeentwicklung entsteht die Verbindung  $C_2H_2SbCl_5$ , schöne, sehr voluminöse, krystallinische Lamellen, wahrscheinlich dem rhombischen System angehörend. Die Verbindung ist sehr veränderlich. Wasser zersetzt sie unmittelbar. Beim Erhitzen spaltet sie sich in *Antimonchlorür* und *Acetylenchlorür*. Das *Acetylenchlorür*  $C_2H_2Cl_2$  ist eine klare und farblose Flüssigkeit mit einem starken chloroformartigen Geruch, von dem Siedepunkt gegen  $55^\circ$ . Sein Dampf besitzt einen süßen Geschmack und verursacht Kopfweg. Feuchte Luft verändert es. Wasser zersetzt es bei  $180^\circ$  in verschlossenen Gefäßen langsam in Salzsäure und Condensationsproducte. Bei hundertstündigem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf  $360^\circ$  zerlegt es sich vollständig in schwarze blätterige Kohle und Salzsäure ohne beträchtliche secundäre Producte. — Erhitzt man die erwähnte Acetylenantimonverbindung mit einem weiteren Molecul Fünffach-Chlorantimon, so bildet sich unter heftiger Reaction *Acetylentetrachlorid* ( $C_2H_2Cl_4$ ) nach der Gleichung :



Es ist eine farblose Flüssigkeit von chloroformartigem Geschmack und Geruch. Es siedet gegen  $147^\circ$ . Mit Wasser bis zu  $180^\circ$  erhitzt verändert es sich langsam unter Bildung von Salzsäure. In einer Chloratmosphäre verwandelt es sich in Anderthalbfach-Chlorkohlenstoff ( $C_2Cl_6$ ).

(1) Compt. rend. LXIX, 542; Instit. 1869, 289; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 560; Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 252; Zeitschr. Chem. 1869, 680.

Chlorüre des  
Acetylen.

Alkoholische Kalilösung entzieht ihm ein Aequivalent Salzsäure unter Bildung von *Monochloracetylenchlorid*  $C_2HCl \cdot Cl_2$ , einer farblosen, bei  $88^\circ$  siedenden Flüssigkeit, welche durch Feuchtigkeit und von alkoholischer Kalilauge zerstört wird, ohne daß das erwartete Zweifach-Chloracetylen erhalten werden konnte. — Erhitzt man das beschriebene *Acetylen-tetrachlorid* in zugeschmolzenen Röhren auf  $300^\circ$  während 15 Stunden, so verwandelt es sich in Monochloracetylenchlorid und Salzsäure. Steigert man die Hitze auf  $360^\circ$ , so bildet sich nach zehnstündigem Erhitzen unter Condensation neben Salzsäure nur *Hexachlorbenzol* (Chlorür von Julin).

Essigsäure  
und Glycol-  
säure aus  
Acetylen.

Das *Acetylenchlorür*  $C_2H_2Cl_2$  liefert, nach Berthelot (1), beim Erhitzen mit wässriger Kalilauge auf  $230^\circ$ , mit alkoholischer schon bei  $100^\circ$  (nach 10 Stunden), viel Essigsäure, deren Bildung nach folgender Gleichung sich erklärt :



Das *Acetylenchlorid*  $C_2H_2Cl_4$  giebt mit alkoholischer Kalilösung bei  $100^\circ$  eine gewisse Menge von Glycolsäure :



Beim Erhitzen mit wässriger Kalilauge auf  $230^\circ$  erhält man Oxalsäure, für welche Bildungsweise keine Gleichung angegeben ist.

Aromati-  
sche Koh-  
lenwasser-  
stoffe und  
Verbindun-  
gen.

Constitution  
des Benzols.

In Betreff der Structur des Benzols und der davon abzuleitenden Verbindungen haben viele Chemiker sich geäußert. Indem wir auf die Abhandlungen von Carius (2), Kekulé (3), Kolbe (4), Ladenburg (5) und Wichel-

(1) Compt. rend. LXIX, 567; Ann. Chem. Pharm. CLIV, 134; Zeitschr. Chem. 1869, 683. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 287. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 362. — (4) Ueber die chemische Constitution der Kohlenwasserstoffe, Braunschweig 1869, S. 11. Siehe d. Ber. S. 829. — (5) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 140, 272.



haus (1) verweisen, heben wir nur hervor, daß außer <sup>Constitution des Benzols.</sup> den früher schon mitgetheilten Annahmen von Kekulé (2) und Städel er (3) noch die weitere entwickelt wurde, daß jedes Kohlenstoffatom mit drei anderen Kohlenstoffatomen unmittelbar verbunden sei. Zur Charakteristik dieser Discussionen heben wir nur die Aeußerung Kekulé's hervor, daß ihm die neue Annahme längere Zeit besonders eingeleuchtet habe, daß er aber später in einer anderen Annahme viel Schönes gefunden habe, daß ihm aber vorläufig seine ursprüngliche Hypothese immer noch als die wahrscheinlichste erscheine.

H. Baumhauer (4) fand, daß *Nitrobenzol* bei 185 bis 190° von Bromwasserstoffsäure in der nämlichen Weise zersetzt wird, wie bei niederer Temperatur von Jodwasserstoff. Da das freie Brom auf Anilinsalze substituierend einwirkt, was bei Jod nicht der Fall ist, so werden statt des Anilins Substitutionsproducte dieser Base erhalten und zwar bei glatt verlaufender Reaction nur Tribromanilin. Baumhauer erhielt Di- und Tribromanilin. Auch *Chlorwasserstoffsäure* wirkt bei 200 bis 230° auf *Nitrobenzol* ein, es entstehen farblose Würfel und Octaëder, welche vorläufig nicht weiter untersucht wurden.

Einwirkung  
von Brom-  
wasserstoff  
auf Nitro-  
benzol.

Nach der Krystallbestimmung von Ch. Friedel (5) ist das Dibrombenzol [von Couper (6)] isomorph mit dem Bichlorbenzol [nach den Messungen von Descloizeaux (7)]. Beiderlei Krystalle sind monoklinometrisch mit wenig abweichenden Kantenwinkeln.

Dibrom-  
benzol.

F. Riese (8) theilt die ersten Resultate Seiner Untersuchungen über Derivate des *Dibrombenzols* mit. Bei der

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 197. — (2) Jahresber. f. 1865, 287. — (3) Jahresber. f. 1868, 491. — (4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 122. — (5) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 16; Bull. soc. chim. [2] XI, 88 (beide Originalmittheilungen differiren in den Winkelangaben). — (6) Jahresber. f. 1857, 450. — (7) Jahresber. f. 1868, 347. — (8) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 61; Zeitschr. Chem. 1869, 384; Bull. soc. chim. [2] XII, 394.

Dibrom-  
benzol.

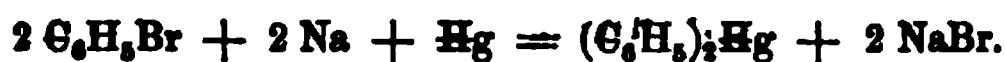
Darstellung größerer Mengen dieses Körpers auf gewöhnlichem Wege gelang es ihm, in kleiner Menge ein flüssiges Isomeres, das  $\beta$  *Dibrombenzol*, in reinem Zustande zu gewinnen. Dasselbe erstarrt erst ziemlich weit unter  $0^\circ$ , schmilzt dann bei  $-1^\circ$  und siedet bei  $214^\circ$  unzersetzt, während das schon bekannte  $\alpha$  *Dibrombenzol* bei  $89^\circ$  schmilzt und bei  $219^\circ$  siedet. Durch Auflösen in rauchender Salpetersäure und Ausfällen mit Wasser entsteht aus dem neuen Körper das  $\beta$  *Nitrodibrombenzol* in Form schwach gelblicher nadelförmiger Krystalle, welche bei  $58^\circ$  schmelzen, während das  $\alpha$  *Nitrodibrombenzol* erst bei  $84^\circ$  sich verflüssigt. — Die Reaction zwischen  $\alpha$  *Dibrombenzol* und Natrium verläuft mit geringer Heftigkeit und nicht vollständig. Es entstehen neben schwer zu reinigenden bromhaltigen Verbindungen von hohem Moleculargewicht geringe Mengen von Kohlenwasserstoffen, darunter bei Anwendung eines sehr reinen  $\alpha$  *Dibrombenzols* stets etwas *Diphenyl*, zugleich ein krystallisirbarer farbloser Kohlenwasserstoff, welcher erst über  $360^\circ$ , aber unterhalb des Siedepunktes des Schwefels destillirt, ohne dabei Zersetzung zu erleiden.

Phenylqueck-  
silberverbin-  
dung.

Von Verbindungen der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Metallen kannte man seither nur das *Quecksilbernaphthyl* (1). E. Dreher und R. Otto (2) haben jetzt auch das *Quecksilberdiphenyl* und *Quecksilberditolyl* dargestellt und ersteres ausführlich untersucht. Eine Mischung von *Monobrombenzol* mit dem gleichen Volum wasserfreien Steinkohlentheeröls (zwischen  $120$  und  $140^\circ$  siedend) wird in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit teigigem Natriumamalgam erhitzt. Sehr erleichtert wird die Einwirkung durch Zusatz von Essigsäure-

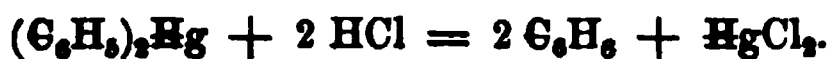
(1) Jahresber. f. 1867, 715. — (2) Vorläuf. Anzeigen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1868, 234; ebendas. 1869, 542, 608, 641, 674; ausführl. Ann. Chem. Pharm. CLIV, 93.

Aethyläther (etwa  $\frac{1}{10}$  von dem Gewicht des Monobrom-<sup>Phenylqueck-</sup>benzols). Nach einigen Stunden ist die Reaction beendet <sup>silberverbin-</sup> und man filtrirt die heiße Lösung von dem Quecksilber <sup>dungen.</sup> und ausgeschiedenem Bromnatrium ab, wobei man zur völligen Lösung des Quecksilberdiphenyls noch etwas Benzol zufügt. Beim Erkalten scheidet sich ein Theil des Quecksilberdiphenyls ab, der Rest wird durch Abdestilliren der flüchtigen Theile, weniger rein, erhalten. Die Entstehung der Verbindung erklärt sich leicht nach der Gleichung :



Das *Quecksilberdiphenyl*  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Hg}$  bildet kleine weißse, glasglänzende, asbestartige spröde Nadeln; aus verdünnten Lösungen erhält man manchmal zolllange, büschelförmig vereinigte rhombische Prismen. Am Licht färben sie sich gelb. Sie sind geruchlos, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, schwieriger in Aether und siedendem Weingeist, wenig löslich in kaltem Alkohol. Der Schmelzpunkt ist  $120^\circ$ , in höherer Temperatur lassen sie sich unzersetzt sublimiren, doch liegt ihr Siedepunkt über  $300^\circ$  und es erfolgt hierbei Zersetzung. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt sich etwas davon.

Durch trockene Salzsäure wird das Quecksilberdiphenyl unter Wärmeentwicklung schnell in Benzol und Quecksilberchlorid zersetzt :



Aehnlich wirken wässrige Salzsäure, Jodwasserstoff und mäßig concentrirte Schwefelsäure. Rauchende Salpetersäure wirkt äußerst energisch ein und bildet Nitrobenzol, salpeters. Quecksilberoxyd, häufig wird auch Kohle abgeschieden. Erhitzt man das Quecksilberdiphenyl rasch, so sublimirt nur ein Theil unzersetzt; leitet man die Dämpfe durch eine mit Bimsstein gefüllte, zum Glühen erhitzte Röhre, so scheidet sich Kohle ab und das Destillat besteht wesentlich aus Benzol und Diphenyl. Es ist unbestimmt, ob das Diphenyl etwa einfach durch Spaltung der

Phenylqueck-  
silberverbin-  
dungen.

Verbindung entsteht, oder ob es ein secundäres Zersetzungsproduct ist. Das Benzol kann nach folgender Gleichung entstanden sein :



Erhitzt man ein Gemenge von Quecksilberdiphenyl und Schwefel bis die geschmolzene Masse sich zu schwärzen beginnt, so verflüchtigen sich unter lebhafter Wärmeentwicklung *Phenylsulfür*  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$ , nebst einer kleineren Menge von *Phenylsulfhydrat*  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SH}$ , während im Rückstand hauptsächlich Schwefelquecksilber und etwas Kohle bleiben.

Durch Jod wird das Quecksilberdiphenyl (am besten beide gelöst in Schwefelkohlenstoff) in *Quecksilbermonophenyljodid*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgJ}$  und *Jodbenzol* zerlegt. Ersteres scheidet sich in weißen atlasglänzenden rhombischen Täfelchen aus. Es schmilzt bei 265 bis 266°, ist geruchlos, unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, leichter löslich in heißem Benzol oder Chloroform, noch leichter in Schwefelkohlenstoff. Wird seine Lösung in Schwefelkohlenstoff nochmals mit Jod zusammengebracht, so zerfällt es beim Erwärmen in Jodquecksilber und Jodbenzol. In gleicher Weise wie gegen Jod verhält das Quecksilberdiphenyl sich gegen Brom. Mit 2 At. Brom bildet es *Quecksilbermonophenylbromid*  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{HgBr}$  (und Brombenzol), welches durch zwei weitere Bromatome in Brombenzol und Bromquecksilber übergeführt wird.

Das Quecksilbermonophenylbromid krystallisirt in weißen atlasglänzenden rhombischen Täfelchen, die bei 291° schmelzen und sich ähnlich wie das Chlorid verhalten. Man kann es unzersetzt sublimiren.

Das *Quecksilbermonophenylchlorid*  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{HgCl}$  kann durch directe Einwirkung von Chlorgas auf Quecksilberdiphenyl neben Chlorbenzol erhalten werden, es läßt sich aber auch leicht durch Erhitzen gleicher Molecule Quecksilberchlorid und Quecksilberdiphenyl mit Weingeist auf 100 bis 110° darstellen :

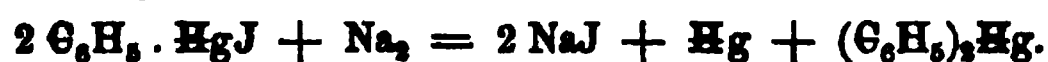


Phenylqueck-  
silberverbin-  
dungen.

Es bildet weifse, bei 250° schmelzende atlasglänzende Tafelchen, die unzersetzt sublimirbar sind. In Betreff seiner Löslichkeitsverhältnisse gleicht es dem Bromid und Jodid.

Unterchlorige Säure wirkt auf Quecksilberdiphenyl wie freies Chlor.

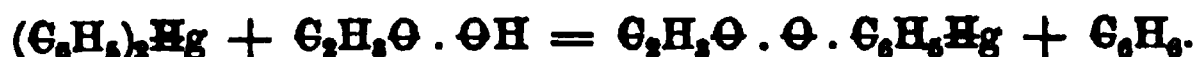
Durch Natriumamalgam, sei es bei Gegenwart von Alkohol oder Benzol, wird das Quecksilberdiphenyljodid in Quecksilberdiphenyl verwandelt, indem Quecksilber und Jodnatrium gebildet werden :



Bei Behandlung mit freiem Natrium entsteht ein brauner, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln völlig unlöslicher Körper. Schwefelkalium liefert beim Kochen mit Quecksilberphenylbromid in weingeistiger Lösung Bromkalium, Schwefelquecksilber und Quecksilberdiphenyl :



Durch kochende concentrirte Essigsäure wird das Quecksilberdiphenyl in Benzol und *Quecksilbermonophenylacetat* verwandelt :

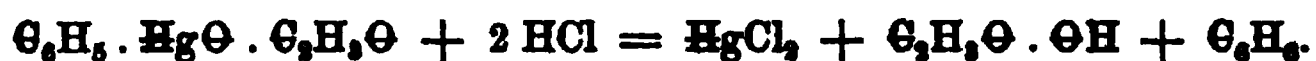


Nach längerem Kochen, wobei das Benzol überdestillirt, vermischt man den Rückstand mit Wasser, wobei das Acetat sich abscheidet und durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt wird. Es bildet kleine weifse glasglänzende, schief-rhombische Prismen, schmilzt bei 140°, löst sich wenig in kaltem Wasser, leichter in heifsem Wasser, concentrirter Essigsäure, Benzol und Weingeist.

In gleicher Weise wie die Essigsäure wirkt die Propionsäure und die Ameisensäure auf Quecksilberdiphenyl. Das entstehende *Propionat* bildet mattweifse undeutliche Krystalle, die bei 165 bis 166° schmelzen. Das analoge *Formiat* krystallisirt aus heifser Ameisensäure in glasglänzenden Tafelchen, die bei 171° schmelzen.

Phenylqueck-  
silberverbin-  
dungen.

Das *Acetat* wird durch Kochen mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure schnell zerlegt; mit ersterer entstehen Quecksilberchlorid, Essigsäure und Benzol :



Bei Anwendung von Schwefelsäure entsteht statt des Quecksilberchlorids das Sulfat.

In ähnlicher Weise erfolgt die Zerlegung durch Natriumamalgam in wässriger Lösung, indem Essigsäure, Benzol und Quecksilber auftreten. Durch Erhitzen der wässrigen Lösung des Acetates mit Jod erhält man neben Jodquecksilber Jodbenzol und Essigsäure. Die Flüssigkeit enthält auch Jodsäure.

Durch Schwefelwasserstoff, oder besser durch Erwärmen mit Schwefelammonium erhält man aus dem Acetat Schwefelquecksilber, Benzol und essigs. Ammoniak.

Beim Erhitzen schmilzt das Acetat Anfangs, zersetzt sich unter lebhafter Reaction, wobei Benzol, Essigsäurehydrat, Essigsäure-Anhydrid, Diphenyl, Kohle und Quecksilber auftreten. Erhitzt man das Acetat mit Schwefel, so entstehen neben Benzol, Essigsäure (Hydrat und Anhydrid) und Schwefelquecksilber zwei schwefelhaltige Körper, von denen der *eine Phenylsulfid* zu sein scheint.

Die Versuche, durch Behandlung von Bromnitrobenzol mit Natriumamalgam ein nitriertes Quecksilberdiphenyl darzustellen, mislingen eben so, wie die directe Einwirkung der Salpetersäure auf Quecksilberdiphenyl.

Kocht man eine concentrirte wässrige Lösung von übermangans. Kali mit Quecksilberdiphenyl bis zu vollständiger Entfärbung und versetzt das Filtrat mit Salzsäure, so scheidet sich, indem Kohlensäure entweicht, *Oxyquecksilberphenyl*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg} \cdot \text{OH}$  als weisses Pulver ab, während Oxalsäure gelöst bleibt. Nach dem Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser ist die Oxyverbindung ein weisses, in kaltem Wasser kaum lösliches, sauer reagirendes Pulver, das in Alkalien und kohlens. Alkalien leicht löslich

ist. Es sublimirt beim vorsichtigen Erhitzen in glasglänzenden, bei 151 bis 152° schmelzenden Krystallen. Die Dämpfe reizen die Respirationsorgane heftig. Phenylquecksilberverbindungen.

Durch trockene *unterchlorige Säure* wird das Quecksilberdiphenyl unter Feuererscheinung zersetzt; die Producte sind wesentlich dieselben, wie bei der Einwirkung von Chlorgas.

Erhitzt man ein Gemenge von *Quecksilberdiphenyl* mit *Aethylenbromid* in zugeschmolzenen Röhren auf 180 bis 200°, so erhält man *Quecksilbermonophenylbromid* und andere unbestimmte Producte. Vielleicht entsteht hierbei *Bromäthylphenyl* nach der Gleichung :



Beim Erhitzen von Quecksilberdiphenyl mit *Zink* auf 180° entstand Zinkamalgam und voraussichtlich *Zinkdiphenyl*. Eine Lösung von Quecksilberdiphenyl in Benzol gab beim Kochen mit *Natrium* unter Bildung von Natriumamalgam unlösliche braune Körper. Beim Erhitzen von *Phosphorchlorür* mit Quecksilberdiphenyl auf 180° entstand viel Quecksilbermonophenylchlorid, vielleicht neben *Triphe-nylphosphin* :



Die Versuche, das Quecksilber durch Kupfer oder Eisen zu ersetzen, hatten keinen Erfolg.

B. Genz (1) hat *Brombenzolsulfosäure* durch Erhitzen von (1 Mol.) Benzolsulfosäure mit Wasser und (1 Mol.) Brom auf 150° dargestellt. Es fand dabei eine theilweise Zerlegung in Monobrombenzol und Schwefelsäure statt, gleichzeitig aber entstehen noch einige in Wasser unlösliche krystallinische Körper. Nach dem Eindampfen wurde die wässrige Lösung mit Bleicarbonat gesättigt, das Brombenzolsulfosäure.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 405; Zeitschr. Chem. 1869, 691; Bull. soc. chim. [2] XIII, 159.

Brombenzol-  
sulfosäure.

Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit, worauf durch Verdunsten die *Brombenzolsulfosäure* in zerfließlichen Krystallen erhalten wurde. Das *Barytsalz*  $(C_6H_4BrSO_3)_2Ba + H_2O$  bildet kleine weisse warzenförmige Krystallmassen, schwer in kaltem, leicht in warmem Wasser löslich, fast unlöslich in Weingeist. Das *Kupfersalz*  $(C_6H_4BrSO_3)_2Cu$  wurde in grünlichen, in Wasser und Weingeist leicht löslichen Blättchen erhalten. Das Ammoniaksalz krystallisirt auch in Blättchen. Beim Schmelzen mit Kalihydrat schien *Resorcin* zu entstehen (vgl. unten).

A. Ross Garrick (1) hat einige Sulfosäuren des Benzols näher untersucht, welche im Allgemeinen schon früher beschrieben waren. Die durch Auflösen von *Mono-brombenzol* in rauchender Schwefelsäure entstehende *Brombenzolsulfosäure* (2) wurde als strahlig-krystallinische, bei  $88^\circ$  schmelzende Masse erhalten. Das *Bleisalz* derselben  $(C_6H_4BrSO_3)_2Pb$  bildet charakteristische grofse halbkugelige Aggregate und ist in kaltem Wasser nicht sehr leicht löslich. *Kupfersalz*  $(C_6H_4BrSO_3)_2Cu + 6H_2O$ , schöne hellblaue monoklinische Tafeln, leicht löslich in Wasser. *Zinksalz*  $(C_6H_4BrSO_3)_2Zn + 6H_2O$ , gut ausgebildete farblose trikline Krystalle. *Barytsalz*  $(C_6H_4BrSO_3)_2Ba$ , silberglänzende durchsichtige Blättchen. *Kalksalz*  $(C_6H_4BrSO_3)_2Ca + 2H_2O$ , grofse verwitternde monokline Krystalle. *Kalisalz*  $C_6H_4BrSO_3K$ , gut ausgebildete rhombische Krystalle, leicht löslich in Wasser. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es *Resorcin*, gehört mithin in die *Parareihe* (1, 4).

Durch Erhitzen von Benzolsulfosäure (mit oder ohne Wasser) mit Brom auf  $100^\circ$  entsteht neben anderen Producten eine von Garrick als *Isobrombenzolsulfosäure* bezeichnete Säure. Der wässerige Auszug wurde eingedampft, mit kohlens. Blei gesättigt und das Bleisalz wiederholt umkrystallisirt. Die durch Schwefelwasserstoff daraus abge-

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 549; Bull. soc. chim. [2] XIII, 157. —

(2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 450.



schiedene Säure krystallisirt schwierig und zerfließt äußerst leicht. Das *Bleisalz*  $(C_6H_4BrSO_3)_2Pb + 3H_2O$ , bildet weisse körnige Krystalle, leichter in Wasser löslich, als das oben beschriebene isomere Salz. *Zinksalz*  $(C_6H_4BrSO_3)_2Zn + 6H_2O$ , undeutliche, in Wasser leicht lösliche Krystalle. *Barytsalz*  $(C_6H_4BrSO_3)_2Ba + 2H_2O$ , leicht lösliche, strahlig-krystallinische Masse. *Kalksalz*  $(C_6H_4BrSO_3)_2Ca + H_2O$ , kleine leicht lösliche Krystalle, nicht verwitterbar. *Kalisalz*  $C_6H_4BrSO_3K + H_2O$ , sternförmig gruppirte Krystalle, äußerst leicht löslich. Nach dem Schmelzen mit Kalihydrat wurden die Reactionen des Hydrochinons erhalten, weshalb die Säure wahrscheinlich der Metareihe (1, 2) angehört.

Brombenzol-  
sulfosäure.

Auch die *Benzoldisulfosäure* stellte Garrick nach dem Verfahren von Buckton und Hofmann (1) aus Benzolsulfosäure dar. Das *Bleisalz*  $C_6H_4(SO_3)_2Pb + 2H_2O$  wurde in kleinen körnigen, nicht sehr leicht löslichen Krystallen erhalten. Das *Kupfersalz*  $C_6H_4(SO_3)_2Cu + 4H_2O$ , kleine blaue in Wasser leicht lösliche Krystalle, verliert das Wasser erst bei  $140^\circ$ . Das *Zinksalz*  $C_6H_4(SO_3)_2Zn + 4H_2O$ , undeutliche nadelförmige Krystalle, ist in Wasser ziemlich leicht löslich. *Barytsalz*  $C_6H_4(SO_3)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$ , bleibt beim Verdunsten fast amorph zurück. Eben so verhält sich das *Kalksalz*  $C_6H_4(SO_3)_2Ca + H_2O$ . Das *Kalisalz* bildet kleine glänzende Krystalle, leicht löslich in Wasser.

Benzoldi-  
sulfosäure.

Durch Erhitzen mit Kalihydrat auf  $230^\circ$ , Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausziehen mit Aether wurde nahezu die theoretische Ausbeute an *Resorcin* erhalten, welches zwischen  $270$  und  $280^\circ$  destillirte und bei  $104^\circ$  schmolz. Die Disulfosäure gehört mithin zur Parareihe (1, 4). Ihr Kalisalz giebt bei der Destillation mit Cyankalium in reichlicher Menge *Dicyanbenzol*, woraus mit alkoholischer Kalilauge Terephtalsäure erhalten wurde.

Benzolsulf-  
amid.

H. Wichelhaus (1) erhielt bei der Behandlung von Benzolsulfamid mit Phosphorchlorid, Ausgießen der noch heißen Masse auf eine poröse Platte und Auskochen der einige Tage über Schwefelsäure gestandenen Masse mit *reinem trockenem* Aether, beim Verdunsten große glänzende Krystalle, von der Formel  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot PCl_2$ . Sie schmelzen bei 130 bis 131°, verändern sich aber an der Luft. Ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung :



Es wird also Chlor dabei frei, welches auch nachgewiesen wurde, doch zum Theil Nebenproducte zu bilden scheint. Phosphoroxychlorid entsteht dabei nicht. Durch Einwirkung von Wasser, sowie von Ammoniak verwandelt sich obige Verbindung wieder in Benzolsulfamid, und die Angaben Gerhardt's (2) sind hiernach durchaus unrichtig.

Sulfobenzid.

C. Knapp (3) hat *Sulfobenzid*  $(C_6H_5)_2SO_2$  durch Einwirkung von Schwefelsäureoxychlorid  $SO_2 \cdot HCl$  auf Benzol erhalten, welches also in diesem Falle wie Schwefelsäure-Anhydrid wirkt. Er fand den Schmelzpunkt desselben bei 125 bis 126°. Nebenbei entstand noch in geringer Menge ein Oel, welches seinen Eigenschaften zufolge Benzolsulfochlorid war.

Sulfobenzid  
und Chlor.

R. Otto und A. Gruber (4) haben wiederholt vergebens versucht, das von Gericke (5) beschriebene Sulfobenzidchlorid  $(C_6H_5)_2SO_2 \cdot Cl_2$  darzustellen, indem Chlor entweder gar nicht auf Sulfobenzid einwirkte, oder in der Hitze, sowie im Sonnenlicht der Schwefel nebst dem Sauerstoff austrat. Wird inzwischen Sulfobenzid mit viel Jod innig vermengt und bei 100° der Einwir-

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 502; Zeitschr. Chem. 1870, 54; Bull. soc. chim. [2] XIII, 352. — (2) Jahresber. f. 1858, 320; vgl. auch Jahresber. f. 1858, 316. — (3) Zeitschr. Chem. 1869, 41; Bull. soc. chim. [2] XII, 145. — (4) Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 174. — (5) Jahresber. f. 1856, 612.

kung von trockenem Chlorgas ausgesetzt, zuletzt alles Jod als Chlorjod verflüchtigt, so hinterbleibt *Bichlorsulfobenzid*  $C_{12}H_8Cl_2 \cdot SO_2$ , welches erst mit sodahaltigem, dann mit reinem Wasser gewaschen und in Aether gelöst wird. Es ist ein dickliches, beim Erwärmen dünnflüssiger werdendes, farbloses Oel, schwerer als Wasser, über  $350^\circ$  unzerlegt flüchtig. Alkoholische Kalilauge verändert es nicht. Es ist mit dem früher von Otto (1) dargestellten Bichlorsulfobenzid nur isomer. Während letzteres die Constitutionsformel  $C_6H_4Cl \cdot SO_2 \cdot C_6H_4Cl$  erhält, ist die neue Verbindung  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5Cl_2$ .

Das Toluol und seine Derivate sind vielfach Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen. Jaworsky (2) hatte zuerst gezeigt, daß man aus dem gewöhnlichen flüssigen Nitrotoluol durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure ein krystallinisches Nitrotoluol abscheiden könne. Kekulé (3), welcher diese Beobachtung bestätigte, sprach die Ansicht aus, daß dieser starre, bei  $237^\circ$  siedende Körper das reine Nitrotoluol sei, und daß der flüssige Theil ein Gemenge von Nitrobenzol und Nitrotoluol sein möchte, welches bei 220 bis  $225^\circ$  siede, durch Rectification aber nicht in seine Bestandtheile zerlegt werden könne. Nachdem indessen Rosenstiehl (4) gezeigt hatte, daß man aus dem flüssigen Nitrotoluol durch Reduction zwei isomere Toluidine erhalte (Pseudotoluidin und gewöhnliches Toluidin), war es sehr wahrscheinlich, daß auch zwei isomere Nitrotoluole in dem rohen Nitrotoluol enthalten seien, und neuere Versuche haben dies denn auch entschieden dargethan, ja selbst ein drittes Nitrotoluol kennen gelehrt. Zunächst war es nothwendig, festzustellen, ob nicht das Toluol selbst ein Gemenge zweier isomerer Kohlenwasserstoffe sei. A. Rosenstiehl (5) erhielt aus Toluol, wel-

Toluol.

(1) Jahresber. f. 1867, 634. — (2) Jahresber. f. 1865, 542. —  
(3) Jahresber. f. 1867, 665. — (4) Jahresber. f. 1868, 744. — (5) Compt. rend. LXVIII, 602.

**Toluol.** ches der Rothglühhitze ausgesetzt war, aus solchem herrührend von der Zersetzung des Xylols bei Rothgluth, aus synthetisch, sowie aus Tolubalsam dargestelltem Toluol durch Nitrirung stets zwei isomere Nitrotoluole, in relativ verschiedener Menge. Das Gemenge der daraus durch Reduction dargestellten beiden Toluidine enthalte nie mehr als  $\frac{2}{3}$ , und nie weniger als  $\frac{1}{3}$  festes Toluidin. Zu demselben Resultat gelangte Berthelot (1) durch Ueberführung des Toluidins und des Pseudotoluidins in Toluol durch Erhitzen mit Jodwasserstoff. Beide so dargestellten Toluole gaben jedes wieder zwei isomere Toluidine.

Beilstein und Kuhlberg (2) haben die Nitroverbindungen des Toluols ebenfalls ausführlich untersucht und auch die daraus darstellbaren Sulfosäuren, Toluidine und Nitrotoluidine einer näheren Prüfung unterworfen.

Das durch Behandlung von Toluol (bei 110,5 bis 111°,5 siedend) mit Salpetersäure von 1,475 erhaltene Gemenge, welchem durch Schütteln mit Ammoniak alle Säure entzogen war, wurde wiederholt fractionirt destillirt und hierdurch endlich zwei Hauptportionen erhalten, deren eine, bei 222 bis 223° siedend, reines *Metanitrotoluol*, die andere bei 235 bis 236° siedende als *Paranitrotoluol* bezeichnet wurde. Es ist nicht nöthig, letzteres durch fractionirte Destillationen ganz rein darzustellen. Sämmlisches über 230° destillirende Nitrotoluol erstarrt in der Kälte; es wird mit Hülfe der Wasserluftpumpe abfiltrirt und durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt.

Das so erhaltene Paranitrotoluol schmilzt bei 54°, siedet bei 235 bis 236°. Digerirt man es mit der vierfachen

(1) Compt. rend. LXVIII, 606; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 15; Zeitschr. Chem. 1869, 190; Chem. Centr. 1869, 737; Bull. soc. chim. [2] XI, 385. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 280, 521, 529; Chem. Centr. 1869, 785, 824; Bull. soc. chim. [2] XII, 146, 388; ausführl. Ann. Chem. Pharm. CLV, 1 und CLVI, 66.

Menge rauchender Schwefelsäure einige Tage, verdünnt hierauf mit Wasser und sättigt mit kohlen. Baryt, so scheidet sich beim Erkalten *paranitrotoluolsulfos. Baryt*  $[C_7H_5(NO_2)SO_3]_2Ba + 3H_2O$  in grossen glänzenden gelben Krystallbüscheln ab; beim Verdunsten in gewöhnlicher Temperatur entstehen vierseitige breite Tafeln. Die Krystalle verlieren schon über Schwefelsäure alles Wasser und werden beim Erwärmen milchweiss (selbst unter Wasser). 100 Theile Wasser lösen 3,34 Th. Salz (bei 18°,5). Es ist identisch mit dem von Jaworsky (1) beschriebenen Salz.

Toluol.

Das *Bleisalz* der Säure  $[C_7H_5(NO_2)SO_3]_2Pb + 3H_2O$  krystallisirt in glänzenden blafgelben Krystallbüscheln, die langsam über Schwefelsäure 2 Mol., bei höherer Temperatur 3 Mol. Wasser verlieren. 100 Th. Wasser lösen bei 19° 15,2 Th. des Salzes.

Durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung wurde daraus die *Paramidotoluolsulfosäure*  $C_7H_5(NH_2)SO_3H + H_2O$  in blafgelblichen glänzenden langen breiten Säulen erhalten. Das Krystallwasser entweicht erst in höherer Temperatur (190°).

Die zweite als *Metanitrotoluol* bezeichnete Modification lässt sich nach den Angaben von Beilstein und Kuhlberg durch wiederholte Rectificationen frei von der Paramodification gewinnen, während Rosenstiehl dies nicht gelang. Erstere haben diese Modification noch auf einem anderen Weg dargestellt. Sie verwandelten Binitrotoluol zuerst in  $\beta$ Nitrotoluidin, und führten dieses nach dem Verfahren von Griefs (2) durch Behandlung mit salpetriger Säure bei Gegenwart von Alkohol in Nitrotoluol über. Das so dargestellte Metanitrotoluol siedet bei 222 bis 223°, hat ein spec. Gewicht 1,163 bei 23°,5 und stimmt daher genau mit dem aus Toluol durch Nitriren erhaltenen Pro-

(1) Jahresber. f. 1865, 542. — (2) Jahresber. f. 1864, 483.

Toluol.

duct überein. Von dem Paranitrotoluol unterscheidet sich diese Modification auch noch dadurch wesentlich, daß sie durch eine Mischung von chroms. Kali und Schwefelsäure auch nach mehrtägigem Kochen kaum angegriffen wird und keine wesentlichen Mengen einer Carbonsäure liefert.

Durch rauchende Schwefelsäure wird es in *Metanitrotoluolsulfosäure* verwandelt, deren *Barytsalz* :



in glänzenden Schuppen, auch wohl in körnigen Krystallen anschießt. Bei 19° lösen 100 Th. Wasser 0,57 Th. des Salzes. Diese viel geringere Löslichkeit unterscheidet es wesentlich von dem Salz der isomeren *Parasäure* (siehe oben); auch verliert es über Schwefelsäure kein Wasser. Es ist wohl identisch mit dem von Märker (1) durch Oxydation des Metabenzylsulfhydrats, sowie mit dem von Otto und Gruber (2) aus toluolschwefliger Säure erhaltenen Salz.

Das *Bleisalz* derselben Säure  $[\text{C}_7\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{SO}_3]_2\text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O}$  beschreiben Beilstein und Kuhlberg als blendendweiße glänzende Krystallbüschel feiner Nadeln. Es verliert das Krystallwasser nicht über Schwefelsäure. 100 Th. Wasser von 18° lösen 0,77 Th. des Salzes. Märker hat in diesem Salz 4 Mol. Wasser gefunden, wodurch die Identität seiner Säure und der obigen zweifelhaft erscheint.

Auch Bek (3) hat *Nitrotoluolsulfosäure* nach zwei Methoden dargestellt, nämlich 1) durch Behandlung von Nitrotoluol mit rauchender Schwefelsäure und 2) durch Behandlung von Toluolsulfosäure mit Salpetersäure (oder einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure). Da aber sein Nitrotoluol ein Gemenge der Para- und Meta-Modification und, wie Engelhardt und Latschinoff (4) nachweisen, die von Bek angewendete Toluolsulfosäure

(1) Jahresber. f. 1865, 545. — (2) Jahresber. f. 1867, 680. —

(3) Zeitschr. Chem. 1869, 209. — (4) Zeitschr. Chem. 1869, 617; Journ. d. russ. chem. Ges. 1869, 77.

ebenfalls ein Gemenge zweier Modificationen ist, so sind Seine Resultate nicht entscheidend. Wir erwähnen nur, daß Er nur *eine* Sulfosäure erhalten zu haben glaubte und zwar diejenige, welche sich durch die Schwerlöslichkeit des Barytsalzes auszeichnet (Metamodification).

Toluol.

Durch Reduction der Nitrosäure mit Schwefelammonium erhielten sowohl Beilstein und Kuhlberg, als auch Bek, die *Metaamidotoluolsulfosäure*  $C_7H_6(NH_2)SO_3H + H_2O$ , in blafgelben, langen dünnen vierseitigen Säulen. Sie verliert das Krystallwasser schon über Schwefelsäure. In kaltem Wasser ist sie schwerlöslich, in Weingeist selbst beim Kochen unlöslich. Bek hat ihre Salze zum Theil untersucht. Sie sind in Wasser leicht löslich, krystallisirbar; sie vertragen zum Theil nicht das Eindampfen auf dem Wasserbad ohne Zersetzung. Beim Erwärmen mit salpeters. Silber nimmt die Lösung eine violette Färbung an und scheidet metallisches Silber ab. Das *Barytsalz*  $(C_7H_6NH_2 \cdot SO_3)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$  bildet schöne Krystalltafeln, die schon über Schwefelsäure das Krystallwasser verlieren. In kochendem Wasser ist es leicht löslich, weniger in kaltem. Das *Kalksalz* ist in Wasser und in Weingeist leicht löslich und krystallisirt in glänzenden sechsseitigen Tafeln. Das in Wasser leicht lösliche *Kalisalz*:



krystallisirt aus kochendem Weingeist in Nadeln. Das *Natronsalz*  $C_7H_6(NH_2)SO_3Na + 4H_2O$  ist leicht löslich in Wasser und in kochendem Weingeist, aus welch' letzterem es in glänzenden platten Nadeln anschießt.

Eine *Dinitrotoluolsulfosäure*  $C_7H_5(NO_2)_2SO_3H$  erhielten Beilstein und Kuhlberg durch Eingießen einer warmen Lösung von Toluol in dem doppelten Gewicht rauchender Schwefelsäure in rauchende Salpetersäure, worauf eine heftige Reaction stattfand, die bei späterem Erwärmen sich erneute. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde durch Verdampfen auf dem Wasserbad die Salpetersäure möglichst entfernt, mit Baryt neutralisirt und aus der ein-

**Tolnol.** gedampften Masse durch Schwefelkohlenstoff Dinitrotoluol ausgezogen. Nachdem die gemengten Barytsalze in Bleisalze verwandelt waren, wurde durch Krystallisation ein Salz  $[\text{C}_7\text{H}_5(\text{NO}_2)_2\text{SO}_3]_2\text{Pb} + 3\text{H}_2\text{O}$  in glänzenden, schwach gelblich gefärbten Schuppen erhalten. 100 Th. Wasser lösen bei  $14^\circ,5$  2,64 Th. desselben. 2 Mol. Wasser entweichen über Schwefelsäure im Vacuum, das dritte Mol. erst in höherer Temperatur.

Eine dritte, als *Orthonitrotoluol* bezeichnete Modification stellten Beilstein und Kuhlberg in folgender Weise dar. Trägt man die Acetylverbindung des festen Paratoluidins (Acettoluid) in kleinen Antheilen in gut gekühlte Salpetersäure von 1,475, bis keine weitere Einwirkung mehr bemerklich ist, und gießt die Flüssigkeit in Schnee, wäscht den Niederschlag mit Wasser und krystallisirt wiederholt aus heissem Wasser, so erhält man *Nitroacetoluid* (1)  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{NH}.\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$  in prächtig citrongelben, glänzenden langen Nadeln, die bei  $92^\circ$  schmelzen. In kaltem Wasser sind sie schwerlöslich, leicht in Aether. Durch Behandlung mit weingeistigem Kali in der Wärme, Fällern mit Wasser und Umkrystallisiren aus Weingeist erhielten Beilstein und Kuhlberg eine als  $\gamma$  *Nitrotoluidin* bezeichnete Substanz von der Zusammensetzung  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2$  in kleinen rothen Säulen, die bei  $114^\circ$  schmilzt. Sie ist in Alkohol, namentlich in der Wärme leicht löslich, sehr schwer selbst in kochendem Wasser. Höchst auffallend muß aber für ein Nitrotoluidin der von Beilstein und Kuhlberg hervorgehobene Mangel an basischen Eigenschaften erscheinen, indem es aus Lösungen in verdünnten Mineralsäuren unverbunden wieder auskrystallisirt.

(1) Die Analyse von Beilstein und Kuhlberg kann diese Formel nicht mit Sicherheit feststellen, weil sie sich auf Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffgehalts beschränkte; dieser ist aber für Nitroacetoluid sehr nahe übereinstimmend mit dem des Nitrotoluidins. Eine Stickstoffbestimmung wäre entscheidend gewesen. A. S.



Durch Uebergiessen dieser Verbindung mit concentrirter Salpetersäure und Einleiten von salpetriger Säure, und weitere Behandlung nach dem Verfahren von Griess wurde eine als *Orthonitrotoluol* bezeichnete Modification des Nitrotoluols erhalten. Es siedet bei 230 bis 231° constant, erstarrt in einem Kältegemisch und schmilzt hierauf erst bei + 16°. Spec. Gewicht = 1,168 bei 22°. Durch eine Mischung von chroms. Kali und Schwefelsäure wird es leicht in die (gewöhnliche) *Orthonitrobenzoesäure* übergeführt. Die Säure schmolz bei 140° und ihr Barytsalz zeigte Uebereinstimmung mit dem Salz der gewöhnlichen Nitrobenzoesäure. Durch längeres Schütteln des Orthonitrotoluols mit höchst concentrirter Salpetersäure wurde ein  $\gamma$ -*Dinitrotoluol*  $C_7H_5(NO_2)_2$  in langen feinen farblosen Nadeln erhalten, das bei 60° schmilzt. 100 Th. Schwefelkohlenstoff lösen bei 16° 2,19 Th. desselben auf (das gewöhnliche Dinitrotoluol hat dieselbe Löslichkeit, schmilzt aber bei 70°,5). Kocht man Orthonitrotoluol mit einer Mischung von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure, so entsteht  $\gamma$ -*Trinitrotoluol*  $C_7H_5(NO_2)_3$  in kleinen flachen Nadeln krystallisirt, bei 76 bis 82° schmelzend. 100 Th. Schwefelkohlenstoff lösen bei 17° 0,236 Th. Es scheint mit dem gewöhnlichen Trinitrotoluol (1) identisch zu sein.

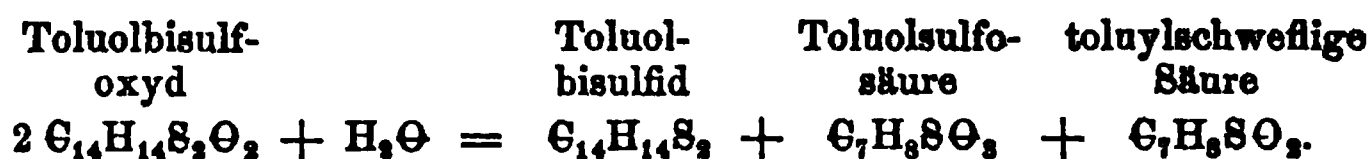
Durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure wurde die *Orthonitrotoluolsulfosäure* dargestellt, deren Barytsalz  $[C_7H_5(NO_2)SO_3]_2Ba + 2H_2O$  in Warzen krystallisirt und von dem Barytsalz der *Metasäure* durch grössere Löslichkeit sich auszeichnet. 100 Th. Wasser lösen bei 17°,5 1,145 Th. Salz. Das *Bleisalz*  $[C_7H_5(NO_2)SO_3]_2Pb + 2\frac{1}{2}H_2O$  krystallisirt in kleinen Körnern; es nimmt leicht mehr Bleioxyd auf, doch kann man durch Ausfällen mit Weingeist das basische Salz abscheiden.

(1) Jahresber. f. 1868, 538.

Die *Orthoamidotoluolsulfosäure* wurde daraus durch Reduction mit Schwefelammonium dargestellt. Aus der concentrirten Lösung ihrer Salze fällt sie auf Zusatz von Salzsäure nicht sofort aus, man muß zum Kochen erhitzen und selbst eindampfen. Einmal in farblosen glänzenden Nadeln (wasserfrei) abgeschieden, ist sie sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

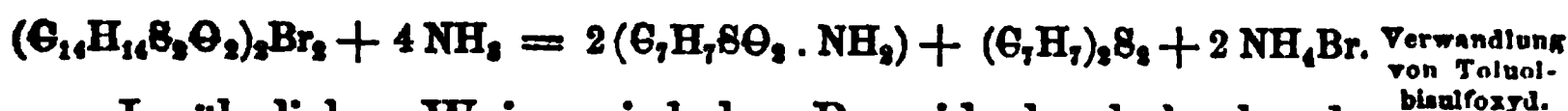
Verwandlung  
von Toluol-  
bisulfoxyd.

Das schon früher von Otto und v. Gruber (1) untersuchte *Toluolbisulfoxyd* war neuerdings Gegenstand der Untersuchung von R. Otto, J. Löwenthal und A. v. Gruber (2). Sie fanden den Schmelzpunkt desselben bei 76°. Durch Behandlung mit Zink und Schwefelsäure geht es leicht in Toluolsulphydrat über; dieselbe Verwandlung bewirkt Natriumamalgam in alkalischer Lösung. Kochende Kalilauge zersetzt es in unlösliches *Toluolbisulfid*, während *toluolschweflige Säure* und *Toluolsulfosäure* sich lösen.



Das Toluolbisulfid ist mit dem schon von C. Märker (3) beschriebenen *Metabenzylidisulfür* identisch. Die Verf. geben den Schmelzpunkt bei 40 bis 41° an. Nordhäuser Vitriolöl färbt es erst gelb, dann grün; beim Erwärmen löst es sich mit blauer Farbe. Durch Einwirkung von Brom auf *Toluolsulfoxyd* entsteht, wie die Verfasser jetzt angeben, das *Additionsproduct*  $(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{O}_2)_2\text{Br}_2$  und kein Substitutionsproduct, wie Otto und Gruber früher annahmen, was nicht sowohl durch die Analyse, sondern vielmehr durch die Verwandlungen nachgewiesen wird. Beim Kochen mit concentrirtem wässerigem Ammoniak löst es sich nämlich unter Bildung von Toluolsulfamid auf, während Toluolbisulfid ungelöst zurückbleibt :

(1) Jahresber. f. 1867, 678. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 101. — (3) Jahresber. f. 1865, 545.



Verwandlung  
von Toluol-  
bisulfoxyd.

- In ähnlicher Weise wird das Bromid durch kochende concentrirte Kalilauge zersetzt, doch findet sich in der Lösung neben Toluolsulfosäure auch toluolschweflige Säure. Die Verfasser vermuthen, daß zuerst toluolschweflige Säure neben Toluolbisulfoxyd entstanden sei, welches letztere dann secundär in der oben entwickelten Weise weiter in Toluolbisulfid und Toluolsulfosäure sich zerlege. Erstere Zersetzung erfolgt nach der Gleichung :



Während das Toluolbisulfoxyd beim Erwärmen mit zwei At. Brom sich damit direct verbindet, erhält man daraus bei längerer Einwirkung von überschüssigem Brom bei Gegenwart von Wasser das *Bromid der Toluolsulfosäure*  $\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_2\text{Br}$ , welches Otto und Gruber schon früher (1) aus toluolschwefliger Säure und Brom erhalten hatten. Die Verfasser geben hierfür folgende Bildungsgleichung :

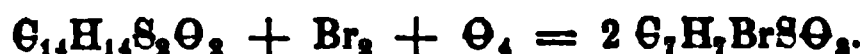


Die früher von Otto und Gruber erhaltenen abweichenden Resultate erklären sich hiernach dadurch, daß das Product der Einwirkung von Brom auf Toluolbisulfoxyd ein Gemenge der beiden oben erwähnten Producte war. Durch Zusammenbringen von Toluolbisulfoxyd mit zwei Aeq. Brom in trockenem Zustande wurde nach heftiger Einwirkung eine noch freies Brom enthaltende Masse erhalten, welche *kein* Bromür der toluolschwefligen Säure, wie erwartet wurde, enthielt. Wird endlich Toluolbisulfoxyd mit überschüssigem Brom in zugeschmolzenen Röhren auf  $120^\circ$  erhitzt (mit Wasser?), so löst sich die größte Menge davon unter Bildung von *Bromtoluolsulfosäure*, während eine durch Brom gefärbte, beim Erkalten theilweise

(1) Jahresber. f. 1866, 602.

Verwandlung  
von Toluol-  
bisulfoxyd.

krystallinisch werdende Masse, deren Untersuchung kein bestimmtes Resultat ergab, zurückbleibt. Für die Entstehung der Bromtoluolsulfosäure geben die Verf. folgende Gleichung :



Die Säure wurde in Barytsalz verwandelt, welches in glänzenden, in kaltem Wasser wenig löslichen Blättchen krystallisirte, die ohne Zersetzung 200° ertrugen. Ihre Zusammensetzung ist :



Chlor wirkt auf Toluolbisulfoxyd ähnlich wie Brom, nur noch energischer ein. Leitet man durch in Wasser von 80° suspendirtes Toluolbisulfoxyd einen Strom von Chlorgas, so sublimirt *Sulfotoluylchlorid*  $C_7H_7SO_2Cl$  in langen, bei 68° schmelzenden Nadeln, während die Lösung *Chlortoluolsulfosäure* enthält. Das daraus dargestellte Barytsalz hatte die Zusammensetzung :



Durch trockene Destillation der Bleiverbindung des Toluolsulfhydrats (dargestellt durch Fällen seiner weingeistigen Lösung mit Bleizucker als gelber Niederschlag) erhält man *Toluolsulfid*  $(C_7H_7)_2S$  als schwach gelbliches dickliches Oel, von unangenehmem Geruch. Nach 14tägigem Stehen an der Luft erstarrte es zu weissen Krystallen, die bei 42° schmolzen und annähernd der Formel  $C_{28}H_{28}S_2O$  entsprachen. Vielleicht hatte eine Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft stattgefunden. Schliesslich empfehlen die Verf. als vortheilhafte Methode zur Darstellung des *Toluolsulfhydrats* (sowie des Phenylsulfhydrats) die Verwandlung des Toluolsulfochlorids mit Natriumamalgam in toluolschweflige Säure und darauf folgende Destillation derselben mit Zink und verdünnter Schwefelsäure.

Nach der Mittheilung von L. Barth (1) liefert die Toluolsulfosäure (oder vielmehr das Gemenge der durch Behandlung von Toluol mit Schwefelsäure erhaltenen Säuren) beim Schmelzen mit Kalihydrat hauptsächlich *Paraoxybenzoësäure* nebst *Salicylsäure*, dann aber auch ein vorläufig nicht trennbares Gemenge von *Phenol* und *Kresol*, letzteres vielleicht in zwei Modificationen.

H. Hübner und O. Wallach (2) geben an, daß man durch Schütteln des rohen Bromtoluols mit dem halben Volum rauchender Schwefelsäure in der Kälte oder bei geringer Erwärmung leicht eine große Menge festen Bromtoluols erhalte (Schmelzpunkt  $28,5^{\circ}$ , Siedepunkt  $181^{\circ}$ ). Die rhombischen Krystalle besitzen einen beträchtlichen Glanz und ziemlich große Härte. Hübner und Wallach glauben, daß das feste Bromtoluol durch eine Beimischung flüssig erhalten werde, von der Sie vermuthen, daß es ein isomeres flüssiges Bromtoluol sei. Sie führen die früher mit dem flüssigen Bromtoluol erhaltenen Verbindungen, neben den später aus dem festen Bromtoluol noch einmal dargestellten Derivaten an und bezeichnen die ersteren zur Unterscheidung mit dem Zeichen f. *f-Metabromtoluolsulfosäure* entsteht leicht durch Lösen des flüssigen Bromtoluols in rauchender Schwefelsäure. Die Säure selber wurde nicht genauer untersucht. *f-metabromtoluolsulfos. Kalk*  $(C_6H_4BrGH_3SO_3)_2Ca + 1\frac{1}{2} aq.$  krystallisirt aus Wasser in zarten, büschelförmig vereinigten Krystallen, die bei  $100^{\circ}$  ihren Wassergehalt verlieren. Durch Destillation mit Kalihydrat gelang es nicht, aus dem Salz Bromtoluol leicht zurück zu gewinnen. *f-metabromtoluolsulfos. Natron*  $C_6H_4BrGH_3SO_3Na$  entsteht aus dem vorigen durch vorsichtigen Zusatz von kohlen. Natron; es

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 523; Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LX, 7; Ann. Chem. Pharm. CLII, 91; J. pr. Chem. CVII, 283; Chem. Centr. 1869, 758. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 499, 530; Chem. Centr. 1869, 746.

Bromtoluol  
und Sulfosäure.

enthält sehr leicht entweichendes Krystallwasser und krystallisirt aus Wasser in warzenförmig vereinigten Nadeln, aus Alkohol in durchsichtigen Blättchen. *f*-Metabromtoluolsulfchlorid  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{SO}_2\text{Cl}$  entsteht aus dem vorigen Salz durch Erwärmen mit Phosphorchlorid. Es ist ein in Alkohol lösliches, in Wasser unlösliches, hellbraunes, unangenehm riechendes Oel, das selbst in einer Kältemischung nicht erstarrt. *f*-Metabromtoluolsulfhydrat  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{SH}$  wird aus dem Chlorid am besten durch Kochen mit Zinn und Salzsäure dargestellt. Es ist eine unangenehm riechende, noch bei  $-20^\circ$  leichtflüssige Verbindung, die über Chlorcalcium und Kalihydrat getrocknet werden kann und dann nicht ganz unzersetzt stetig bei  $245$  bis  $246^\circ$  siedet, in Wasser unlöslich, in Alkohol sehr leicht löslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit schön blauer Farbe unter reichlicher Entwicklung von schwefliger Säure gelöst. Die Salze desselben entstehen durch Vertretung des H in SH durch Metalle und zeichnen sich durch ihre große Unlöslichkeit in Wasser und grossentheils auch in Alkohol aus; sie sind amorph. Das Bleisalz  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{BrCH}_2\text{S})_2\text{Pb}$  (t) wird erhalten durch Fällung einer alkoholischen Lösung des Sulfhydrats mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung. Es ist von lebhaft gelber Farbe und zeigt im getrockneten Zustande electrische Eigenschaften. Es schmilzt über  $150^\circ$  zu einem rothen Glase. Das Quecksilbersalz  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{BrCH}_2\text{S})_2\text{Hg}$ , durch Kochen der alkoholischen Lösung des Sulfhydrats mit rothem Quecksilberoxyd dargestellt, ist eine in viel heissem Alkohol lösliche weisse Gallerte. Das Quecksilberchloridsalz  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{CH}_2\text{SHgCl}$  ist ein weisser, ins grünliche schimmernder Niederschlag und schmilzt bei  $172$  bis  $175^\circ$  zu einer durchsichtigen glasigen Masse. Das Silbersalz ist ein grünlich-gelber, gallertartiger Niederschlag. Mit Alkalien scheint sich das Bromsulfhydrat nur schwierig zu verbinden. Das Kupfersalz ist röthlich-braun. *f*-Metatoluolsulfhydrat  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2\text{SH}$  entsteht durch mehrtägiges Schütteln der alkoholischen Lösung des gebromten

Bromtoluol  
und Sulfosäure.

Productes mit Natriumamalgam. Es ist ebenfalls ein leichtflüssiges Oel, von einem dem letzteren ähnlichen, nur stärkerem, reizendem Geruch. Es siedet stetig bei 187 bis 188° ohne Zersetzung und bleibt in einer Kältemischung flüssig. Gegen Lösungsmittel und die Lösungen von Metallsalzen verhält es sich wie das gebromte Metatoluolsulfhydrat. Seine Salze werden auf entsprechende Weise dargestellt, sind aber viel löslicher. Das *Bleisalz*  $f-(C_7H_7S)_2Pb$  ist ein schwerer flockiger, schön gelber Niederschlag, getrocknet nicht electrisch, in Alkohol etwas löslich. Schmelzpunkt gegen 70°. In heissem Wasser sintert er zu einer rothen klebrigen Masse zusammen. Das *Silbersalz*  $f-C_7H_7SAg$  ist nicht krystallinisch; frisch gefällt weislich-gelb und färbt sich bald tiefer gelb. Das *Quecksilbersalz*  $f-(C_7H_7S)_2Hg$  besteht aus glänzenden kleinen weissen Krystallnadeln, die in Alkohol ziemlich löslich sind. Schmilzt bei 110° zu einem wasserhellen Glas zusammen. Das *Quecksilberchloridsalz*  $f-C_7H_7SHgCl$  ist weiss, krystallinisch, schmilzt bei 128 bis 130°. Gegen Alkalien verhält sich das Metatoluolsulfhydrat wie die gebromte Verbindung. Von concentrirter Salpetersäure wird es nicht zerstört. Die *k-Metabromtoluolsulfosäure*, aus krystallisirtem Bromtoluol, krystallisirt aus Wasser oder Aether in sehr kleinen farblosen, sehr löslichen Nadeln oder Tafeln, die unter dem Mikroskop schiefwinkelig erscheinen. Das *Bleisalz* derselben ist in Wasser löslich und bildet lange durchsichtige Nadeln. Das *Natronsalz* krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln, die bei langsamer Krystallisation in grosse sehr dünne Tafeln übergehen und ebenfalls zur Bestimmung des Krystallwassers nicht geeignet sind. *k-metabromtoluolsulfos. Kalk*  $(C_6H_5CH_2Br.SO_3)_2Ca + 3 H_2O$  krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln, die eine grosse Neigung haben sich über den Rand des Gefässes hinauszuziehen. Langsam aus Alkohol oder Wasser krystallisirt bildet das Salz derbe, oft gekreuzte, seidenglänzende Nadeln. Die genannten Salze enthalten alle Krystallwasser, verwittern aber theilweise

schon über Schwefelsäure. *k*-Metabromtoluolsulfochlorid zeigte keine in die Augen fallenden Verschiedenheiten von dem Chlorid aus dem flüssigen Bromtoluol. *k*-Metabromtoluolsulfhydrat siedet nicht ganz unzersetzt bei  $245^{\circ}$  und erstarrt bei ungefähr  $+7^{\circ}$  zu einer strahligen weissen Krystallmasse. Die Salze zeigen dieselben Eigenschaften, wie die entsprechenden, aus dem flüssigen Bromtoluol dargestellten. *k*-Metatoluolsulfhydrat siedet bei  $188^{\circ}$  und erstarrt in einer Kältemischung zu einer prachtvollen, ganz gleichartigen farblosen Krystallmasse. Schmelzpunkt ungefähr  $+2^{\circ}$ . Die entsprechenden Salze zeigen gegen die der entsprechenden Verbindung aus flüssigem Bromtoluol keinen merklichen Unterschied.

Isomere Toluolsulfosäuren.

Beim Erwärmen des Toluols mit Schwefelsäure bilden sich, nach A. Engelhardt und P. Latschinoff (1), zwei isomere *Toluolsulfosäuren*. Zu ihrer Darstellung wurden 500 Grm. reines Toluol mit dem gleichen Volum Nordhäuser Schwefelsäure vermischt während zweier Tage auf dem Wasserbade erwärmt, die so erhaltene Masse in Wasser aufgelöst, mit Kalk neutralisirt, aus der abfiltrirten Lösung die Schwefelsäure mit Barythydrat, der Ueberschuss des Kalks und Baryts durch Kohlensäure ausgefällt, die abfiltrirte Lösung durch Pottasche zersetzt und die Lösung der Kalisalze eingedampft. Man erhielt zwei Salze:  $\alpha$ -toluolsulfos. Kali, welches sich in Wasser etwas schwerer löst und grosse prismatische Krystalle bildet, und  $\beta$ -toluolsulfos. Kali, in Wasser leichter löslich, krystallisirt in lockeren, aus feinen Nadeln bestehenden Warzen. Da die beiden Salze zusammen krystallisiren, so wurden sie durch ein Sieb getrennt, wobei das  $\beta$ -Salz sammt der Mutterlauge hindurchging. Die Reingewinnung des  $\beta$ -Salzes bietet Schwierigkeiten.  $\alpha$ -toluolsulfos. Kali  $C_7H_7KSO_3 + H_2O$  ist leicht löslich in heissem Wasser. Es krystallisirt auch

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 617.



in schönen verlängerten sechseitigen Tafeln und aus stark <sup>Isomere Toluolsulfosäuren.</sup> eingedampften Lösungen in langen Nadeln. Es löst sich in heißem Alkohol und krystallisirt daraus in Nadeln. Die Krystalle verwittern an der Luft. Zur Darstellung der anderen Salze wurde aus dem Kalisalz mit Schwefelsäure die Säure abgeschieden und in Alkohol gelöst. Das *Natronsalz* krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen. Das *Barytsalz*  $C_7H_7BaSO_3$  ist löslich in kochendem Weingeist und krystallisirt daraus in glänzenden Blättchen. Das *Kalksalz* krystallisirt aus Alkohol in Nadeln; das *Bleisalz* ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in zu Warzen vereinigten Nadeln.  *$\beta$ -toluolsulfos. Kali*  $C_7H_7(KSO_3) + \frac{1}{2}H_2O$  ist sehr leicht löslich in Wasser und in kochendem Weingeist und krystallisirt aus letzterem in glänzenden Blättchen.  *$\beta$ -toluolsulfos. Baryt*  $C_7H_7(BaSO_3) + x aq.$  ist leicht löslich in kochendem Wasser und krystallisirt in weissen Warzen.

T. E. Thorpe (1) erhielt bei tropfenweisem Zusatz <sup>Aethylbenzol und Brom.</sup> von Brom (2 At.) zu kalt gehaltenem Aethylbenzol (1 Mol.), wobei Anfangs die Farbe des Broms sogleich verschwand, nach zweitägigem Stehen und Schütteln mit verdünnter Natronlauge ein Substitutionsproduct, das nach dem Trocknen über Chlorkalium destillirt wurde. Es zeigte sich hierbei kein constanter Siedepunkt, sondern unter fortwährender Entwicklung von Bromwasserstoffsäure stieg das Thermometer von 145 bis über 190°, und es blieb zuletzt eine zähe Masse zurück. Der zwischen 180 und 190° übergehende Theil zeigte annähernd die Zusammensetzung des Monobromäthylbenzols  $C_8H_9Br$ . Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 200° wurde es fast vollständig in Metastyrol und Bromwasserstoff zersetzt. Es wurde daher im luftverdünnten Raum destillirt und ging bei 0,5 M. Druck bei 148 bis 152° über. Es wurde so eine schwere farblose

(1) Lond. R. Soc. Proc. XVIII, 123; Chem. Centr. 1870, 872; Zeitschr. Chem. 1871, 180.

Aethylbenzol  
und Brom.

Flüssigkeit erhalten, von durchdringendem Geruch, deren Dämpfe heftig zu Thränen reizten.. Mit weingeistiger Lösung von Kalihydrat oder Ammoniak erwärmt, gab sie leicht das Brom ab. Es ergiebt sich hieraus, daß das Brom in der Seitenkette sich befindet und daß es also die Constitutionsformel  $C_6H_5 \cdot C_2H_4Br$  erhalten kann. Es ist mithin identisch mit dem von Berthelot (1) als *Bromwasserstoffstyrol* bezeichneten Körper. Fittig (2) erhielt bei gleicher Behandlung des Aethylbenzols mit Brom die Verbindung  $C_6H_4Br \cdot C_2H_5$  und Thorpe vermuthet, daß das von Fittig angewendete Brom etwas Jod enthalten habe. Indem Er nämlich *reines* Brom mit 0,5 pC. Jod versetzte, erhielt er durch Zusatz desselben zu *kaltem* Aethylbenzol das constant bei  $203^\circ$  siedende *Aethylmonobrombenzol*  $C_6H_4Br \cdot C_2H_5$ , welches durch kochende alkoholische Kalilösung nicht verändert wurde.

Thorpe setzte das Bromäthylbenzol der Einwirkung des weingeistigen Ammoniaks bei  $100^\circ$  aus, und erhielt neben Bromammonium, auf Zusatz von Wasser, eine leicht bewegliche angenehm riechende Flüssigkeit, die größtentheils bei  $185$  bis  $187^\circ$  destillirte, von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{14}\Theta$ , welche hiernach als *Styrolyl-Aethyläther*  $C_6H_5 \cdot C_2H_4 \cdot \Theta C_2H_5$  zu bezeichnen ist. Ihr spec. Gewicht ist 0,931 bei  $21^\circ,9$ . Durch Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure auf  $120^\circ$  wird sie unter Bildung von Jodäthyl in eine schwere ölige Flüssigkeit verwandelt, welche größtentheils zwischen  $300$  und  $310^\circ$  unter Freiwerden von Jod destillirt. Thorpe hält letztere daher für das dem ursprünglichen Bromid entsprechende Jodid  $C_6H_4 \cdot C_2H_4J$ . Bei dem Erhitzen des Bromids mit Weingeist und essigs. Kali, zuerst auf  $100^\circ$ , dann auf  $120$  bis  $130^\circ$ , Zusatz von Wasser und Trocknen der abgeschiedenen Flüssigkeit mit Chlorcalcium ging zuerst Essigsäure - Aethyläther über,

(1) Jahresber. f. 1868, 377. — (2) Jahresber. f. 1865, 516.

dann folgte bei 140 bis 145° Styrol; später wurde als <sup>Aethylbenzol und Brom.</sup> Hauptproduct bei 185 bis 186° siedender *Styrol-Äther*  $C_6H_5 \cdot C_2H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$  erhalten, dessen Entstehung sich nach folgender Gleichung erklärt :



Bei der Rectification blieb etwas *Essigsäure-Styrol-Äther*  $C_6H_5 \cdot C_2H_4 \cdot O \cdot C_2H_3O$  als angenehm riechende Flüssigkeit zurück, die bei 217 bis 220° kochte.

Durch Einwirkung von Bromäthylbenzol auf Cyankalium versuchte Thorpe vergebens ein Cyanid zu erhalten, welches in Phenylpropionsäure überzuführen wäre, wie dies Fittig und Kiesow mit dem Chloräthylbenzol so leicht gelang. Dieselbe Bromverbindung wurde endlich noch mit Äther gemischt, Natrium hinzugebracht und ein Kohlensäurestrom durchgeleitet, ohne daß jedoch die geringste Einwirkung stattfand. Bei gelindem Erwärmen stellte sich jedoch plötzlich eine heftige Reaction ein, und unter Entwicklung von Bromwasserstoff entstand ein schweres dickes Oel, wahrscheinlich ein *Distyrol*  $(C_6H_5 \cdot C_2H_4)_2$ .

Fittig und Kiesow (1) haben von dem Aethylbenzol <sup>Chloräthylbenzol.</sup> ausgehend zuerst das *Monochloräthylbenzol* (Phenylchloräthyl)  $C_6H_5 \cdot C_2H_4Cl$ , daraus das entsprechende Cyanid und die zugehörige Carbonsäure dargestellt. Das Monochloräthylbenzol erhielten Sie durch Einleiten von trockenem Chlorgas in siedendes Aethylbenzol und fractionirte Destillation des Productes. Die unter fortwährendem Freiwerden von Salzsäure destillirenden Flüssigkeiten wurden rectificirt und so bei 200 bis 204° ein annähernd der Zusammensetzung  $C_6H_5Cl$  entsprechendes Product erhalten. Bei jeder Destillation blieb eine nicht unbeträchtliche Menge eines dicken,

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 166; Chem. Centr. 1869, 935; Bull. soc. chim. [2] XII, 309; ausführl. Ann. Chem. Pharm. CLVI, 245.

Chloräthyl-  
benzol.

in der Kälte fast starren Liquidums (wahrscheinlich Metastyrol) zurück.

Fittig und Kiesow haben auch durch Einwirkung von Bromdampf auf Aethylbenzoldampf das Bromäthylbenzol nach Berthelot's Angaben darzustellen versucht. Bei der Destillation des Substitutionsproducts wurde es jedoch größtentheils in Bromwasserstoffsäure und die dickflüssige, schwerflüchtige Masse verwandelt (vgl. oben Thorpe's Angaben).

Das zwischen 190 und 205° übergegangene Chloräthylbenzol wurde mit überschüssigem Cyankalium und Weingeist zwei Tage lang gekocht (mit Rückflusskühler), das so entstandene Cyanid aber nicht isolirt, sondern die von dem Chlorkalium abgegossene Flüssigkeit unmittelbar mit Kalihydrat versetzt und bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung gekocht. Nach dem Abdestilliren des Weingeistes wurde die Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die beim Verdunsten des Aethers zurückbleibende Säure wurde in das Kalksalz verwandelt und daraus wieder durch Salzsäure abgeschieden. Die so erhaltene *Phenylpropionsäure*  $C_9H_{10}O_2$  zeigte den Schmelzpunkt 46°,5. Ihr *Kalksalz*  $(C_9H_{10}O_2)_2Ca + 1\frac{1}{2}H_2O$  krystallisirt in schönen, sternförmig gruppirten Nadeln. Die Säure ist offenbar identisch mit der *Hydrozimmtsäure* und wenn dieser die Structurformel  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OH$  gegeben wird, muß das Monochloräthylbenzol die analoge Formel  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$  erhalten.

Isomere  
Nitroäthyl-  
benzole und  
Xylidine.

Durch Auflösen von mit Eiswasser gekühltem *Aethylbenzol* in Salpetersäure erhielten F. Beilstein und A. Kuhlberg (1) zwei isomere Nitroderivate. Beide Producte sind flüssig und erstarren auch nicht in Kältemischungen. Das  $\alpha$ -*Nitroäthylbenzol* siedet bei 245 bis 246°, ist eine gelb gefärbte ölige Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,124

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 524; Chem. Centr. 1870, 789.

bei 25°. Bei der Oxydation mit Chromsäurelösung liefert es Nitrodracylsäure. Das  $\beta$ -Nitroäthylbenzol siedet bei 227 bis 228° und hat das spec. Gew. 1,126 bei 24,5°. Es wird bei der nämlichen Oxydationsmethode vollständig verbrannt. Beide isomere Formen verbinden sich sehr schwer mit rauchender Schwefelsäure. Das *Barytsalz* der  $\alpha$ -Sulfosäure krystallisirt in halbzolllangen, breiten flachen Nadeln, ist in kaltem Wasser nicht unbedeutend löslich und enthält Krystallwasser. Dasjenige der  $\beta$ -Sulfosäure krystallisirt in silberweißen glänzenden Blättchen, die in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind und kein Krystallwasser enthalten. Das dem  $\alpha$ -Nitroproduct entsprechende *Xylidin* siedet constant bei 213 bis 214°. Es ist eine klare Flüssigkeit, die sich sofort an der Luft braun färbt und bei 22° das spec. Gew. 0,975 besitzt. Das  $\beta$ -Xylidin siedet constant bei 210 bis 211°, färbt sich ebenfalls und hat dasselbe spec. Gew. Das  $\alpha$ -Acetoxylid siedet bei 315 bis 317° und schmilzt bei 94°. Er ist in kochendem Wasser schwer löslich und fällt beim Erkalten in sehr feinen kleinen Nadeln heraus. Das  $\beta$ -Acetoxylid siedet bei 304 bis 305° und ist in kochendem Wasser leicht löslich. Jedes derselben wurde durch anhaltendes Kochen der betreffenden Base mit Eisessig erhalten und durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Sie gehören der allgemeinen Formel  $C_6H_5NH(C_2H_5O)$  an.

Isomere  
Nitroäthyl-  
benzole und  
Xylidine.

Fittig (1) findet bei der Untersuchung der Oxydationsproducte des Xylols des Steinkohlentheers, daß dasselbe ein Gemenge von zwei Kohlenwasserstoffen ist, von denen der eine, in bei weitem vorwiegender Menge (etwa 90 pC.) darin enthaltene, durch Oxydation in *Isophthalsäure* übergeht und demnach identisch ist mit dem *Isoxylol* aus der Mesitylensäure. Der andere liefert bei der Oxydation

Xylol des  
Steinkohlen-  
theers.

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 19; Chem. Centr. 1869, 316; Bull. soc. chim. [2] XII, 306; ausführl. Ann. Chem. Pharm. CLIII, 265.

Xylol des  
Steinkohlen-  
theers.

Toluylsäure und Terephtalsäure und ist demnach ohne Zweifel Methyltoluol. Die *Isophtalsäure* (1) ist deutlich krystallinisch. Sie läßt sich aus Wasser umkrystallisiren und durch die leichtere Löslichkeit des Barytsalzes von der Terephtalsäure trennen. Fittig legt die Ursache der abweichenden Beobachtungen Beilstein's (2) über diesen Gegenstand in die Art der Ausführung der Versuche des letzteren, indem dieser eine sehr große Menge Xylol auf einmal mit einer unzureichenden Menge von Chromsäure oxydirte, darauf den unangegriffenen Kohlenwasserstoff abdestillirte und unberücksichtigt ließ, wobei wesentlich das viel leichter oxydirbare Methyltoluol oxydirt wurde.

Orthoxylol.

P. Bieber und R. Fittig (3) suchen zu bestimmen, welche Methylgruppe in dem *Pseudocumol* bei der Oxydation sowohl zu Xylylsäure, als auch zur Paraxylylsäure (4) in Carboxyl umgewandelt werde. Kekulé hat bekanntlich durch die directe Einführung der Carboxylgruppe in das Xylol des Steinkohlentheers, welches nach der Ansicht von Fittig wesentlich aus Isoxylol besteht, Xylylsäure erhalten. Bieber und Fittig haben nun umgekehrt durch die Entfernung der Carboxylgruppe, durch Erhitzen der Xylylsäure mit überschüssigem Aetzkalk, *Isoxylol* (Siedepunkt 137 bis 138°) erhalten. Sie heben ausdrücklich hervor, daß *reines Isoxylol* von verdünnter Salpetersäure nicht oxydirt werde, wie man aus den Versuchen von Ahrens (5) vielleicht schließen könne. Beim Erhitzen der *Paraxylylsäure* mit Aetzkalk erhielten Sie bei sehr hoher Temperatur einen neuen Kohlenwasserstoff *Orthoxylol*. Er siedet constant bei 140 bis 141°, besitzt einen ganz anderen, weniger angenehmen Geruch, als das Isoxylol und das Methyltoluol.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1867, 698. — (2) Jahresber. f. 1864, 530. —

(3) Zeitschr. Chem. 1869, 494; ausführl. Ann. Chem. Pharm. CLVI, 231.

— (4) Vgl. Jahresber. f. 1868, 369. — (5) Vgl. diesen Bericht bei Säuren.

Von diesen beiden unterscheidet er sich wesentlich durch die Schwierigkeit, feste Nitroverbindungen zu bilden. Die Methylatome in dem Orthoxylol nehmen wahrscheinlich die Stellung  $3.4 = 1.2$  ein. *Orthotoluylsäure*  $C_8H_8O_2$  entsteht aus dem Kohlenwasserstoff durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure nur sehr langsam. Sie ist in kaltem Wasser wenig, in siedendem ziemlich leicht löslich, mit Wasserdämpfen flüchtig. Aus der stark verdünnten wässerigen Lösung krystallisirt sie in langen wasserhellen Spiessen, die genau bei  $102^\circ$  schmelzen. Ihr *Kalksalz*  $(C_8H_7O_2)_2Ca + 2H_2O$  und ihr Barytsalz  $(C_8H_7O_2)_2Ba$  sind in Wasser sehr leicht löslich und krystallisiren in feinen Nadeln. Durch Oxydation mit chroms. Kali und verdünnter Schwefelsäure entstehen aus Orthoxylol weder Terephtal- oder Isophtalsäure, noch Phtalsäure. Letztere Säure kann überhaupt nicht bei Gegenwart eines Chromsäuregemisches bestehen.

R. Fittig, C. Schäffer und J. König (1) setzen ihre vergleichenden Versuche (2) über das Cumol der Cuminsäure mit Propylbenzol und des Cymols des Römisch-Kümmelöls fort. Brom giebt unter guter Abkühlung mit Cumol eine in sternförmig vereinigten Nadeln schön krystallisirende, farblose Verbindung  $C_9H_7Br_5$ , welche bei  $97^\circ$  schmilzt. Sie ist in heißem Alkohol leicht, in kaltem wenig löslich. Ein Theil des Broms ist dabei in das Alkoholradical getreten, wie die Versuche von Meusel, der diese Verbindung zuerst darstellte, beweisen. Propylbenzol liefert unter diesen Verhältnissen nur eine dicke zähflüssige Masse. Cumol der Einwirkung eines gut abgekühlten Gemisches von 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 1 Vol. höchst concentrirter Salpetersäure ausgesetzt, giebt Trinitrocumol, welches in farblosen glänzenden

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 324; Bull. soc. chim. [2] XII, 307. — (2) Jahresber. f. 1868, 435.

Propylben-  
zol, Propyl-  
toluol.

- Nadeln krystallisirt, in heißem Alkohol leicht, in kaltem wenig löslich ist und bei 109° schmilzt. Propylbenzol geht keine krystallisationsfähige Verbindung in dieser Weise ein. Beide Kohlenwasserstoffe lösen sich leicht in schwach rauchender Schwefelsäure als Sulfosäuren auf. *Cumolsulfos. Baryt*  $(C_9H_{11}SO_3)_2Ba + H_2O$ , krystallisirt in schönen perlmutterglänzenden Blättchen, die in Wasser leicht, in kaltem Alkohol wenig, in siedendem mehr löslich sind. Das *Kalksalz*  $(C_9H_{11}SO_3)_2Ca$ , ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das *Kalisalz* krystallisirt aus sehr concentrirter wässeriger Lösung in kleinen farblosen glänzenden Blättchen, ist sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in siedendem gewöhnlichem Alkohol, aber fast unlöslich in absolutem Alkohol; über Schwefelsäure wird es allmählig wasserfrei (1). *Propylbensolsulfos. Baryt* krystallisirt in kleinen farblosen Nadeln und ist in lufttrockenem Zustande wasserfrei. Das *Kalksalz* ist in jeder Hinsicht dem cumolschwefels. Kalk sehr ähnlich, ebenso das Kalisalz. Fittig, Schäffer und König halten das Cumol für Isopropylbenzol, was mit dem niedrigeren Siedepunkte im Einklang steht. Ueber Cymol und Propyltoluol können wir auf die frühere Abhandlung (2) verweisen.

Derivate des  
Mesitylens.

Durch Einwirkung von Chlor auf kalt gehaltenes *Mesitylen* lassen sich, nach R. Fittig und S. Hoogewerff (3), mit Leichtigkeit die drei noch vorhandenen Wasserstoffatome des Benzolrestes substituiren, ohne daß ein Jodzusatz nöthig ist. Die Affinität beider Körper ist so groß, daß man immer, selbst wenn man weniger Chlor einleitet, als zur vollständigen Umwandlung in *Monochlormesitylen* erforderlich ist, doch neben dieser Verbindung ansehnliche Quantitäten von Di- und Trichlormesitylen erhält. Durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol

(1) Vgl. Jacobsen, Jahresber. f. 1868, 612. — (2) Jahresber. f. 1868, 435. — (3) Zeitschr. Chem. 1869, 168; Ann. Chem. Pharm. CL, 323; Bull. soc. chim. [2] XII, 303.



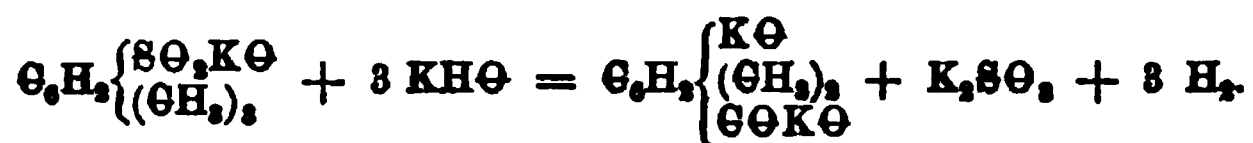
wird das Trichlormesitylen von Mono- und Dichlormesitylen getrennt, letztere werden durch fractionirte Destillation gewonnen. *Monochlormesitylen*  $C_6H_5Cl(CH_3)_3$ . Völlig farblose wasserhelle Flüssigkeit. Siedepunkt 204 bis 206°. In Alkohol leicht löslich. Durch Einwirkung rauchender Salpetersäure entsteht selbst bei guter Abkühlung ein Gemenge von Nitro- und Dinitrochlormesitylen, welche sich durch Krystallisation aus Alkohol von einander trennen lassen. Verdünnte Salpetersäure (1 Vol. Säure des spec. Gew. 1,4 und 2 Vol. Wasser) oxydirt es leicht zu Chlormesitylensäure. Beim Kochen mit chroms. Kali und Schwefelsäure entsteht Essigsäure. *Nitrochlormesitylen*  $C_6H(NO_2)Cl(CH_3)_3$  entsteht auch als Nebenproduct bei der Oxydation des Chlormesitylens mit verdünnter Salpetersäure. Farblose, zu Gruppen vereinigte Spießse, die bei 56 bis 57° schmelzen. In Alkohol leicht löslich. *Dinitrochlormesitylen* entsteht als Hauptproduct bei obiger Reaction. Es krystallisirt aus Alkohol in langen farblosen Nadeln, die bei 176 bis 177° schmelzen und sich ohne Zersetzung sublimiren lassen. In heißem Alkohol ist es ziemlich leicht, in kaltem wenig löslich. *Chlormesitylensäure* ist selbst in siedendem Wasser außerordentlich schwer löslich, in Alkohol leicht löslich, bräunt sich über 200° ohne zu schmelzen und läßt sich nicht ohne Zersetzung sublimiren. Das *Barytsalz*  $(C_6H_5ClO_2)_2Ba + 4H_2O$  ist in kaltem Wasser schwer löslich, krystallisirt aus heißem Wasser in zarten farblosen Nadeln, die zu größeren, halbkugeligen Gruppen vereinigt sind. Das *Kalksalz*  $(C_6H_5ClO_2)_2Ca + 5H_2O$  krystallisirt in hübschen büschel- oder fächerartig vereinigten plattgedrückten Nadeln. In heißem Wasser ziemlich leicht und auch in kaltem leichter löslich als das Barytsalz. *Dichlormesitylen* krystallisirt aus Alkohol in prachtvollen, farblosen, glänzenden Prismen, schmilzt bei 59° und siedet ohne Zersetzung bei 243 bis 244°. In heißem Alkohol, in Benzol und Aether sehr leicht löslich. Von chroms. Kali und Schwefelsäure wird

Derivate des  
Mesitylens.

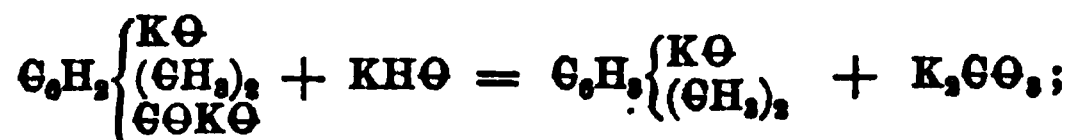
Derivate des  
Mesitylens.

es kaum angegriffen. *Trichlormesitylen*, schon von Kane (1) dargestellt, entsteht ausschliesslich, wenn Mesitylen in der Kälte mit überschüssigem Chlor behandelt wird. Es ist in kaltem Alkohol sehr wenig, in heissem leichter, in Aether leicht löslich. Aus siedendem Alkohol krystallisirt es in langen farblosen feinen Nadeln, die bei 204 bis 205° schmelzen und ohne Zersetzung in langen, prachtvoll glänzenden Spießen sublimiren. Bei mehrtägigem Kochen mit Salpetersäure, Chromsäure und übermangans. Kali blieb es vollständig unverändert.

Beim Erhitzen von *mesitylensulfos. Kali* mit Kalihydrat auf 240 bis 250° wird *Oxymesitylensäure* gebildet nach der Gleichung :



Das gebildete kaliumoxymesitylens. Kali setzt sich mit mehr Kalihydrat bei höherer Temperatur (285 bis 295°) in derselben Weise um, wie die Salicylsäure und die aromatischen Oxysäuren im Allgemeinen, nach der Gleichung :



es entsteht beim Destilliren der mit Schwefelsäure angesäuerten Masse *Isoxylol-Phenol*, eine feste, schön krystallisirende Verbindung, welche nahezu übereinstimmt mit dem von Wurtz (2) aus dem Xylol des Steinkohlentheers (Xylol und Isoxylol) erhaltenen Xylenol von dem Schmelzpunkt 73° und dem Siedepunkt 216°. Mit Brom liefert es das zweifach-gebromte Product  $\text{C}_8\text{H}_8\text{Br}_2\Theta$ , welches aus Alkohol in schönen grossen goldgelben Blättern krystallisirt, die bei 176° schmelzen und bei höherer Temperatur in zarten goldgelben Flittern sublimiren. In heissem Al-

(1) Pogg. Ann. XLIV, 486. — (2) Jahresber. f. 1868, 459.

kohol ist es leicht, in kaltem weniger löslich, in Wasser <sup>Derivate des Mesitylens.</sup> und kohlens. Natron unlöslich. Durch Erhitzen von mesitylensulfos. Kali mit 3 Th. Kalihydrat auf 240 bis 250°, Ansäuern mit Schwefelsäure und Abdestilliren des Xylenols, Ausschütteln mit Aether und Verdampfen der Aetherlösung wurde die rohe Oxymesitylensäure erhalten. Sie wurde durch wiederholtes Auflösen in kohlens. Natron, Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt. Die *Oxymesitylensäure*  $C_9H_{10}O_3$  schmilzt bei 176° und sublimirt ohne Zersetzung in prachtvollen, blendend weissen, fast zolllangen Nadeln. In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich, in heissem wenig, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Die wässerige Lösung der freien Säure sowohl (wenn sie keine stärkere Säure enthält), wie ihrer Salze färbt sich auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid sehr intensiv blau, mit einem schwachen Stich in's Violette. Am Lichte hält sich diese Farbe unverändert, aber bei Siedehitze geht sie in schmutziggelb über. Das *Barytsalz*  $(C_9H_9O_3)_2Ba + 5H_2O$  krystallisirt in harten glänzenden farblosen Blättern, die zu dichten Gruppen vereinigt sind. In heissem Wasser ist es sehr leicht löslich. Schon bei 110° beginnt es sich zu bräunen und bei 130° tritt Schwärzung ein. Das *Kalksalz*  $(C_9H_9O_3)_2Ca + 5H_2O$  krystallisirt in farblosen, zu dichten Büscheln vereinigten Nadeln, die in Wasser, namentlich in siedendem, leicht löslich sind. Es kann ohne Bräunung auf 125 bis 130° erhitzt werden.

Die Oxymesitylensäure ist isomer mit der Phloretinsäure, der Melilotsäure, Hydroparacumarsäure, Tropasäure, Phenylmilchsäure, Isophloretinsäure und der Xyletinsäure (1). Letztere ist aber nach der Ansicht von Fittig und Hoogewerff wahrscheinlich ein Gemenge zweier Säuren, deren *eine* vielleicht identisch mit der Oxymesitylensäure ist.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1868, 459.

Cymol aus  
Campher.

Bei der Destillation von *Campher* mit *Phosphorsulfid* geht, wie R. Pott mittheilt (1), fast reines *Cymol* über. Das daraus dargestellte *cymolsulfos. Kali* wurde mit 2 Th. Kalihydrat geschmolzen, der Rückstand in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure übersättigt und durch Destillation hierauf ein bei 230° siedendes Oel von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{14}O$  erhalten, welches mit dem *Thymol* nur isomer ist. Es erstarrte auch nicht in der Kälte und wurde mit concentrirter Schwefelsäure nur unvollständig und langsam in Sulfosäure verwandelt, deren wasserfreies Barytsalz in schönen Nadeln krystallisirte.

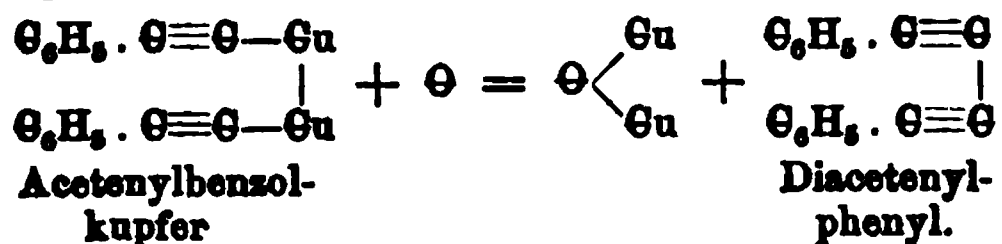
Cymol und  
Cumol aus  
Steinkohlen-  
theer.

Romier (2) hat durch Destillation eines durch Schwefelsäure von Naphtalin, Phenolen und Basen befreiten, zwischen 170 und 225° siedenden Steinkohlentheeröls, drei verschiedene, zwischen 176 und 179°, zwischen 196 und 198° und zwischen 200 und 225° constant siedende farblose Flüssigkeiten von fast angenehmem, an Terpentinöl erinnerndem Geruch erhalten. Die erste Portion ergab eine der Formel  $C_{10}H_{16,5}$ , die dritte eine der Formel  $C_{10}H_{20,5}$  entsprechende Zusammensetzung, die zweite wurde nicht analysirt. In der Erwartung, daß diese Flüssigkeiten Gemenge von Benzol und Petroleumkohlenwasserstoffen seien, hat Romier zwei zwischenliegende Fractionen, 180 bis 186° und 200 bis 220° mit rauchender Salpetersäure behandelt. Es bildeten sich bei jeder Fraction zwei Schichten, deren obere aus Sumpfgaskohlenwasserstoffen bestand. Die untere, wesentlich Salpetersäure enthaltende Schichte der Fraction 180 bis 186°, schied beim Stehen an der Luft eine in Alkohol sehr leicht lösliche, in langen weißen Nadeln krystallisirende Verbindung ab, von dem Schmelzpunkt 86° und der Zusammensetzung  $C_9H_{10}(NO_2)_2$ , welche Er *Dinitrocumol* nennt (3). Die bei 200 bis 220° siedende

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 121; Chem. Centr. 1869, 850; Zeitschr. Chem. 1869, 200. — (2) Compt. rend. LXVIII, 1482; Zeitschr. Chem. 1869, 509. — (3) Vgl. die Anmerkung hierzu Zeitschr. Chem. 1869, 509.

Fraction lieferte nur eine kleine Menge von harten, gut ausgebildeten, farblosen, in Alkohol sehr wenig löslichen, über 100° schmelzenden Prismen, welche annähernd die Zusammensetzung  $C_{10}H_{12}(NO_2)_2$  hatten und die Romier *Dinitrocymol* nennt. Die Analyse der aus diesen beiden <sup>Dinitrocymol.</sup> Fractionen erhaltenen Sumpfgaskohlenwasserstoffe ergab keine für die wahrscheinlichen Formeln  $C_{11}H_{24}$  und  $C_{13}H_{28}$  passenden Zahlen, namentlich auch betrug die Summe des gefundenen Kohlenstoffs und Wasserstoffs nur 97,5 bis 97,2 pC.

C. Glaser (1) hat Seine Untersuchungen über Acetenylbenzol (2) fortgesetzt. <sup>Acetenylbenzol.</sup> Der durch Versetzen einer verdünnten weingeistigen Lösung von Acetenylbenzol mit ammoniakalischer Lösung von Silbernitrat entstehende gallertartige weiße Niederschlag hat, nach dem Trocknen im Vacuum, die Zusammensetzung  $2(C_8H_5Ag) + Ag_2O$ . Er ist in Wasser und in Weingeist sehr schwer löslich. Ueber 100° erhitzt verpufft er. Der beim Vermischen einer weingeistigen Lösung von Acetenylbenzol mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür entstehende hellgelbe flockige Niederschlag, nach dem Trocknen im Vacuum  $(C_8H_5)_2.Cu$ , verpufft ebenfalls beim Erhitzen. Schüttelt man die Kupferverbindung bei Luftzutritt mit weingeistigem Ammoniak und vermischt die Lösung mit heißem Wasser, so scheidet sich *Diacetenylphenyl*  $C_{16}H_{10}$  aus, das in zolllangen, sehr spröden, stark lichtbrechenden Nadeln krystallisirt. Seine Constitution ergibt sich aus folgender Zersetzungsgleichung :



(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 422; Zeitschr. Chem. 1869, 97; Bull. soc. chim. [2] XII, 152; ausführl. Ann. Chem. Pharm. CLIV, 156. — (2) Jahresber. f. 1868, 410.

Acetenyl-  
benzol.

Das Diacetenylphenyl schmilzt bei  $97^{\circ}$ , ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist oder Aether. Es giebt keine Metallverbindungen mehr, dagegen mit *Pikrinsäure* eine in hellgelben glänzenden Krystallen anschliessende Verbindung. Nach vom Rath ist das Krystallsystem rhombisch, mit den Flächen  $P, OP, 3P, \frac{3}{4}P_{\infty}$  und den Achsenverhältnissen  $a:b:c = 0,8712:1:1,0761$ . Die Krystalle schmelzen bei  $108^{\circ}$  und werden an der Luft bald matt.

Durch Eintragen von Natrium in eine Lösung von Acetenylbenzol in 10 Th. Aether erhält man unter Wasserstoffentwicklung ein weisses Pulver, welches an der Luft sich entzündet. Mit Wasser zusammengebracht liefert es Natronlauge, unter Abscheidung von Acetenylbenzol. Es ist also Natriumacetenylbenzol. Durch Einwirkung von Kohlensäure geht es sehr leicht in *phenylpropiole*. *Natron* über, wofür man folgende Gleichung annehmen muß :



Jodbenzyl.

A. Lieben (1) erhitzte Methylchlorbenzol  $C_6H_4Cl \cdot CH_3$  mit 5 Th. Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1,96) in zugeschmolzenen Röhren auf  $140^{\circ}$ . Beide blieben ohne Wirkung auf einander. Nimmt man an der Stelle des Chlortoluols  $C_6H_4Cl \cdot CH_3$  das isomere Benzylchlorid  $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ , so erhält man neben Salzsäure und abgeschiedenem Jod eine Flüssigkeit leichter als Wasser, nach dem Waschen mit Alkalilösung farblos, deren Siedepunkt sich zuerst bei  $111$  bis  $120^{\circ}$  hielt (offenbar Toluol), dann rasch bis  $280^{\circ}$ , endlich über  $300^{\circ}$  stieg, wobei noch ein unzersetzter dickflüssiger gelblicher Rückstand blieb. Die über  $280^{\circ}$  siedenden Körper werden in einer Kältemischung nicht fest, sind in Alkohol löslich, durch Wasser daraus fällbar und zeichnen sich durch

(1) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LIX, 646; J. pr. Chem. CVII, 119; Zeitschr. Chem. 1869, 736.

schöne Fluorescenz aus. Obgleich Lieben keine Spur <sup>Jodbenzyl.</sup> Benzyljodid erhielt, glaubt Er doch, dies als gebildetes Zwischenproduct annehmen zu müssen, welches bei der Versuchstemperatur weitere Umwandlung erlitten hat. In der That erhielt Er auch *Benzyljodid* schon bei gewöhnlicher Temperatur bei Anwendung obiger Verhältnisse, als Er das Gemenge während drei Wochen im Dunkeln aufbewahrte und von Zeit zu Zeit schüttelte. Die Reaction erfolgt sehr glatt nach der Gleichung :



Das Benzyljodid ist ein fester krystallinischer weißer Körper, der bei 24°,1 schmilzt und dann auch unter dem Schmelzpunkt eine Zeit lang flüssig bleiben kann. Er nimmt leicht einen Stich ins Gelbliche an. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, färbt er sich roth und zersetzt sich vollständig bei beginnendem Sieden (etwa 240°), wobei neben Jodwasserstoff und Jod ein flüssiger Kohlenwasserstoff von toluolähnlichem Geruch auftritt, mit Hinterlassung einer schmierigen schwarzen Masse als Rückstand. Das geschmolzene Benzyljodid besitzt bei 25° das spec. Gew. 1,7335; es ist in Aether und Schwefelkohlenstoff (in letzterem bei 0° nur wenig) löslich, in Wasser unlöslich und besitzt eine furchtbar thränenreizende Wirkung. Es zeigt ausnehmend leicht doppelte Zersetzung. Mit essigs. Silberoxyd und Eisessig zusammengerieben entsteht Essigsäure-Benzyläther. Mit alkoholischer Lösung von Ammoniak entstehen nach einiger Zeit schöne farblose blätterige Krystalle von Tribenzylamin (Schmelzpunkt beobachtet etwas unter 92°), während die Jodhydrate von Benzylamin u. s. w. in Lösung bleiben und durch Wasser noch vollständig von den Krystallen, die darin unlöslich sind, entfernt werden.

L. Marquardt (1) hat bei Einwirkung trockenen Broms auf Dibenzyl wesentlich andere Producte erhalten,

Derivate des  
Dibenzyls.

(1) Ann. Chem. Pharm. CLI, 362; Anzeige der Resultate durch Limpricht Zeitschr. Chem. 1869, 387.

Derivate des  
Dibenzyls.

als Fittig und Stelling (1), welche die Einwirkung bei Gegenwart von Wasser studirten. Durch Auskochen mit Weingeist und fractionirte Krystallisation wurden folgende Producte isolirt. Das zuerst ausfallende *Monobromdibenzyl* ist ein Oel, welches mit weingeistigem Kali auf 170° erhitzt Toluylen liefert. Das *Dibromdibenzyl*  $C_{14}H_{12}Br_2$  ist identisch mit *Bromtoluylen* und giebt wie dieses beim Erhitzen mit weingeistigem Kali auf 170° Tolan, von dem Schmelzpunkt 60°, welches in ätherischer Lösung mit Brom das charakteristische Bromtolan lieferte. Das *Tribromdibenzyl* konnte nicht vollständig von der vorigen Verbindung getrennt werden. Es schmolz bei 207 bis 211° und Marquardt betrachtet es daher als nur isomerisch mit dem von Limpricht und Schwanert (2) beschriebenen gebromten Bromtoluylen (Schmelzpunkt 100°). Die Verschiedenheit der von Fittig und Stelling und der von Marquardt erhaltenen Resultate schreibt Letzterer der Verschiedenheit der Temperatur (3) zu, bei welcher das Brom auf das Dibenzyl wirkt. In dem vorliegenden Falle fand starke Erwärmung statt und das Brom trat in das Methyl ein. Dem erwähnten Tribromdibenzyl kommt möglicherweise die Constitutionsformel  $C_{12}H_9Br$ ,  $C_2H_2Br_2$  zu.

Diphenyl.

Bei der Darstellung einer grösseren Menge reinen Benzols durch Destillation einer Mischung von Benzoëssäure und Kalk und Rectification des Productes in ganz gelinder Wärme, beobachtete R. Brönner (4) das Auftreten von *Diphenyl*, welches bei der Rectification zurückgeblieben war. Es ist identisch mit dem von Fittig (5) beschriebenen. Das Diphenyl war entstanden bei einer Temperatur, die eben hinreichte, um den benzoës. Kalk zu zersetzen, und es scheint im Bildungsmoment das Benzol

(1) Jahresber. f. 1865, 547. — (2) Jahresber. f. 1867, 674. —

(3) Auch ein Jodgehalt des Broms könnte von Einfluss gewesen sein (vgl. S. 412). — (4) Ann. Chem. Pharm. CLI, 50; Zeitschr. Chem. 1869, 576. — (5) Jahresber. f. 1862, 417.



viel größere Neigung zu haben in Diphenyl überzugehen, als wenn es bereits fertig gebildet ist. Er vermuthet, daß bereits Chancel (1) das Diphenyl als Nebenproduct bei der Darstellung des Benzophenons erhalten habe, ebenso daß das Metanaphtalin, von Pelletier und Walter (2) aus Fichtenharztheer erhalten, Diphenyl sei.

G. Rosenthal (3) hat aus *Oxybenzoësäure* durch Destillation mit Kalk *Phenol* dargestellt, und in Bezug auf seine Identität mit dem gewöhnlichen aus Theer und dem aus Salicylsäure und Paraoxybenzoësäure dargestellten untersucht. Die Bestimmung der physikalischen Eigenschaften zeigte, daß dasselbe von jenen nicht verschieden ist und somit alle bis jetzt darstellbaren Phenole als identisch zu betrachten sind.

Phenol aus  
Oxybenzoë-  
säure.

Jos. Romel (4) hat verschiedene Verbindungen des *Phenols* mit *Basen* dargestellt und glaubt von diesen annehmen zu müssen, daß sie nur moleculare Anlagerungen vorstellen. *Phenol-Kali*  $C_6H_5O, KH O$  wurde sowohl durch Lösung, als durch Schmelzen dargestellt. Mischt man alkoholische Lösungen von 94 Th. Phenol und 56 Th. Kalihydrat und verdunstet, so erhält man obige Verbindung in kleinen glimmerartigen, durchsichtigen, stark lichtbrechenden blätterigen Krystallen, die über Schwefelsäure getrocknet werden. Man erhält dieselben auch durch successiven Zusatz von 37,4 Th. Kalihydrat zu 62,6 Th. schmelzendem Phenol. Sie schmelzen zwischen 94 und 95°, sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, in absolutem Aether fast unlöslich. An der Luft absorbiren sie Feuchtigkeit und färben sich erst gelb, dann rothbraun. Diese Eigenschaft läßt sich sehr gut benutzen, die Gegenwart von Wasser in Aether nachzuweisen, indem in solchem neben theilweiser Lösung des

Molecular-  
verbindungen  
des Phenols.

(1) Jahresber. f. 1851, 433. — (2) Ann. Chem. Pharm. XXIII, 153; XXVIII, 301. — (3) Zeitschr. Chem. 1869, 627. — (4) Bull. soc. chim. [2] XI, 120; Zeitschr. Chem. 1869, 383.

Molecular-  
verbindungen  
des Phenols.

Phenolkali's der nicht gelöste Rückstand nach einiger Zeit rothbraun wird. Romel hat so noch 0,25 pC. Wasser darin nachgewiesen. Die Krystalle enthalten kein Krystallwasser, wohl aber ohne Zersetzung nicht zu entfernendes Constitutionswasser. Phenol-Kali kann die Phenylsäure als Desinfectionsmittel ersetzen. Gießt man eine Lösung von 12 Th. Kupfervitriol in eine wässrige Lösung von 15 Th. Phenolkali und läßt das Gemenge 24 Stunden stehen, so entsteht ein grünes, in Säuren unlösliches Pulver, *Phenol-Kupferoxyd*  $2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}) + 3(\text{CuH}_2\text{O}_2)$  (über Schwefelsäure getrocknet), aus welchem man ohne Zersetzung kein Wasser austreiben kann. *Phenol-Quecksilberoxyd*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}, \text{HgO}_2\text{H}_2$  wird durch wechselseitige Zersetzung als ein lebhaft orangefarbiger Niederschlag erhalten, der beim Trocknen über Schwefelsäure ziegelroth wird. Er ist nur in Salzsäure und Salpetersäure löslich und giebt beim Kochen mit letzterer Säure eine intensiv goldgelbe Lösung. *Phenol-Chinin*  $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ . Eine alkoholische Lösung von 8,72 Grm. schwefels. Chinin wurde nach und nach in eine alkoholische Lösung von Phenol-Kali eingegossen, nach 24 stündigem Stehen das gefällte schwefels. Kali abfiltrirt und bei gelinder Wärme verdunstet. So wurden schöne, in Alkohol und Säuren leicht lösliche, in Aether und Wasser fast unlösliche Krystalle erhalten.

Kohlensäure-  
Phenol.

Durch Erhitzen von 3 Th. Phenol mit 2 Th. flüssigem Phosgen auf 140 bis 150° und nachherige Behandlung des Röhreninhalts mit verdünnter Natronlauge, hat Th. Kempf (1) eine feste Substanz erhalten, welche aus heißem Alkohol in weissen, seideartig glänzenden Nadeln krystallisirt, von der Formel  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_8$ . Diese Verbindung ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich, schmilzt bei 78°, verbreitet beim Erhitzen einen angenehm aromatischen Ge-

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 632; Zeitschr. Chem. 1870, 205.

ruch und sublimirt in langen Nadeln. Mit concentrirter Natronlauge, leichter mit alkoholischer Kalilösung, erzeugt sie kohlens. Natron und Phenyloxyd-Natron. Concentrirte Schwefelsäure wirkt erst beim Erhitzen darauf ein unter Entbindung von Kohlensäure. Diesem Verhalten nach scheint jene Substanz *Kohlensäure-Phenol* zu sein. Kohlensäure-Phenol.

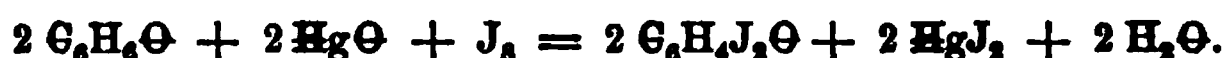
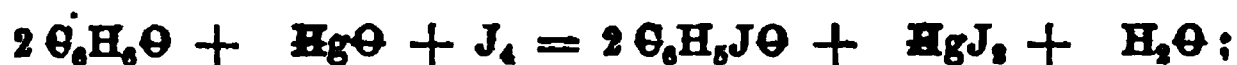
Nach einer weiteren Mittheilung Kempf's (1) destillirt bei gelindem Erwärmen der durch Erhitzen von Phenol und Phosgen erhaltenen Mischung neben etwas unverändertem Phosgen eine Flüssigkeit von dem stechenden Geruch des Chlorkohlensäureäthers über, welche nach dem Waschen mit Wasser destillirt, zwar weniger Chlor enthielt als chlorkohlens. Phenol, aber bei der Behandlung mit Ammoniakgas in ätherischer Lösung *Carbaminsäure-Phenol*  $C_6H_5O \cdot CO \cdot NH_2$  in schönen Blättchen krystallisirt gab. Dieses schmilzt bei  $141^\circ$ , ist in Aether, Weingeist und Wasser löslich, wird durch concentrirte Kalilauge in Ammoniak, kohlens. und Phenol-Kali zerlegt. Mit wässerigem Ammoniak auf  $140$  bis  $150^\circ$  erhitzt giebt es Phenol und Harnstoff.

Berthelot (2) hat durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Acetylen die *Acetylsulfosäure*  $(C_2H_2S O_3 + n H_2O)$  dargestellt, eine Säure, welche dem kochenden Wasser widersteht. Das daraus dargestellte Kalisalz ist schwer krystallisirbar und löslich in gewöhnlichem Alkohol. Durch schmelzendes Kali entsteht aus demselben *Phenol*. Phenol.

H. Hlasiwetz und P. Weselsky (3) stellten *Monojodphenol*  $(C_6H_5J O)$  und *Bijodphenol*  $(C_6H_4J_2 O)$  durch Einwirkung von Jod auf Phenol bei Gegenwart von Queck- Bijodphenol.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 740; Zeitschr. Chem. 1870, 253. — (2) Compt. rend. LXVIII, 589; Zeitschr. Chem. 1869, 220; Ann. Chem. Pharm. CLIV, 132; J. pr. Chem. CVII, 189; Bull. soc. chim. [2] XI, 873. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 522; Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LX, 290; Zeitschr. Chem. 1870, 82.

**Bijodphenol.** silberoxyd dar. Die Reactionen verlaufen nach den Gleichungen :



Auch bei Anwendung der ersteren Verhältnisse entsteht gleichzeitig immer etwas Bijodphenol. Man operirt in einem Kolben und trägt in die alkoholische Phenollösung Jod und gefälltes Quecksilberoxyd unter fortwährendem Schwenken in kleinen Partien ein, von Quecksilberoxyd immer so viel, daß die braune Flüssigkeit sich wieder entfärbt. Nach (unter schwachem Erwärmen) baldigst beendeter Reaction wird filtrirt und der Schlamm von Jodquecksilber und überschüssigem Quecksilberoxyd mit Weingeist ausgewaschen. Es geht Monojodphenol in Lösung, während Bijodphenol bei dem Jodquecksilber zurückbleibt und durch Ausziehen mit verdünnter Kalilauge (besser Pottaschelösung) und nachheriges Fällen mit Salzsäure erhalten werden kann. Die alkoholische Flüssigkeit hinterläßt nach dem Abdestilliren des Weingeists ein bräunliches Oel von dem penetranten haftenden Geruch des Monojodphenols, welches man wie Körner (1) angiebt reinigt. Es besteht, nach seiner Zersetzung mit Kalihydrat zu schließen, vornehmlich aus Parajodphenol, welches Körner nur aus Paradiazodbenzol darstellen konnte; daneben muß sich eine kleine Menge Metajodphenol gebildet haben, denn schmilzt man das Product mit Kalihydrat so lange, bis eine herausgenommene abgesättigte Probe keine Ausscheidung mehr giebt, und verfährt im Uebrigen in bekannter Weise, so erhält man ein Gemenge von viel Resorcin mit wenig Brenzcatechin, welches sich von dem ersteren durch Bleizuckerlösung abtrennen läßt. Das *Bijodphenol* auf dieselbe Weise bei Anwendung obiger Ver-

(1) Jahresber. f. 1866, 577.

hältnisse dargestellt, geht zum Theil in die alkoholische Lösung, zum Theil findet es sich neben dem Jodquecksilber in dem Filtrationsrückstande, von welchem es auf die schon angegebene Weise getrennt wird. Aus verdünntem Weingeist wiederholt umkrystallisirt kann das Bijodphenol vollkommen farblos erhalten werden, hat jedoch meistens einen Stich ins Graue. Die Krystalle, aus verdünnter Lösung erhalten, sind weich, seideglänzend und verfilzt. Sie besitzen einen schwachen, aber haftenden, dem Monojodphenol ähnlichen Geruch und lösen sich leicht in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Sie sind sublimirbar, werden erst bei hoher Temperatur zersetzt und schmelzen bei 150°. Das Bijodphenol kann mit sehr concentrirter wässeriger oder alkoholischer Aetzkalilösung stundenlang gekocht werden ohne sich merklich zu zersetzen. Beim Schmelzen mit Kali, so lange bis herausgenommene Proben in Wasser gelöst und mit einer Säure gesättigt nicht mehr gefällt werden, erhält man durch Ausziehen der gesättigten Schmelze mit Aether, nach dem Abdestilliren desselben, einen braunen nicht krystallisirbaren Rückstand, welcher kein Phloroglucin, dagegen eine sehr kleine Menge Brenzcatechin enthält. Pyrogallussäure konnte nicht gefunden werden. Mit demselben Resultate verläuft der Vorgang bei Anwendung von Bibromphenol, wie Reim versucht hat.

A. Faust und E. Saame (1) leiteten in 500 Grm. reines Phenol ohne Abkühlung 200 Grm. trockenes Chlorgas und trugen das gechlorte Phenol allmählig in 1000 Grm. Salpetersäure (1,4 spec. Gewicht), welche vorher mit 1500 Grm. Wasser verdünnt war, ein. Das Gemisch, welches keine besondere Wärmeerhöhung zeigte, blieb unter öfterem Umrühren 4 Tage lang kalt stehen. Das am Boden

Chlorantrophe-  
nole.

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 450; ausführl. Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 190.

Chlornitro-  
phenole.

befindliche nitrirte Chlorphenol wurde gesammelt, gewaschen, in das Natriumsalz verwandelt, dieses umkrystallisirt, die Säure mit Salzsäure abgeschieden und mit Wasserdämpfen überdestillirt. So wurden über 200 Grm. Chlornitrophenol erhalten, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, Aether und Chloroform sich reinigen liessen. Das *Chlornitrophenol*  $C_6H_4Cl(NO_2)O$  krystallisirt aus heissem Alkohol in Nadeln, aus Chloroform in grossen hellgelben triklinen Prismen von der Form des Kupfervitriols. Es riecht stark safranartig und schmilzt zwischen 86 und 87°. Chloroform und Aether lösen es leicht, Alkohol weniger und Wasser fast gar nicht. *Ammoniakalsalz*  $C_6H_3Cl(NO_2)ONH_4$ . Lange orangerothe Nadeln, flüchtig mit Wasserdämpfen. *Natronsalsz*  $C_6H_3Cl(NO_2)ONa + H_2O$  krystallisirt in rothen Prismen. *Barytsalsz*  $[C_6H_3Cl(NO_2)O]_2Ba + 2H_2O$ . Kurze rothe Prismen. *Silbersalsz*  $C_6H_3Cl(NO_2)OAg$ . Bräunlich rothe Nadeln, in Wasser sehr schwer löslich. Der *Aethyläther* des Chlornitrophenols  $C_6H_3Cl(NO_2)O.C_2H_5$  wird durch Erhitzen des Silbersalzes mit Jodäthyl erhalten. Krystallisirt in gelblich-weißen Nadeln oder Blättchen, besitzt einen unangenehmen Geruch und schmilzt bei 61 bis 62°. Nach dem Reduciren des Chlornitrophenols mit Zinn und Salzsäure scheidet sich aus der erkalteten Lösung das *salzs.* *Chloramidophenol*  $C_6H_4Cl(NH_2)O.HCl$  zinnfrei aus und wird durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser rein erhalten. Es krystallisirt in weißen Blättchen, die sich leicht in Wasser lösen und luftbeständig sind. *Schwefels.* *Chloramidophenol* krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln. *Dichlornitrophenol*  $C_6H_3Cl_2(NO_2)O$  entsteht durch Einleiten von Chlorgas in unter Wasser geschmolzenes Chlornitrophenol. Es entspricht genau der von Fischer (1) beschriebenen Verbindung, krystallisirt aus Chloroform in rhombischen Tafeln, die bei 121 bis 122°

(1) Jahresber. f. 1868, 456.

schmelzen. Das *Barytsalz* derselben  $[\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2(\text{NO}_2)_2\text{O}]_2\text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$  bildet orangegelbe Nadeln. *Chlordinitrophenole* erhielten Faust und Saame in zwei isomeren Modificationen.  $\alpha$ -*Chlordinitrophenol*  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NO}_2)_2\text{O}$  wird durch Eintragen obigen Chlornitrophenols in rothe Salpetersäure gewonnen, krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln, aus Chloroform in ausgezeichneten grossen monoklinen Prismen, wie Candiszucker, und hat grosse Neigung Zwillinge zu bilden. Die Anfangs glänzenden gelben Krystalle werden nach einigen Tagen matt. Es schmilzt bei  $81^\circ$ . Diese Säure ist schon von Dubois (1) untersucht worden. Das *Barytsalz*  $[\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NO}_2)_2\text{O}]_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$  krystallisirt in hellgelben, langen, seideglänzenden Nadeln. Das Silbersalz bildet lange rothe Nadeln mit grünem Farbenspiel.  $\beta$ -*Chlordinitrophenol* wurde aus dem Rückstande, von welchem das Chlornitrophenol mit Wasserdämpfen abdestillirt war, erhalten, dieser zu dem Ende mit verdünntem Ammoniak heiss ausgezogen, die Lösung filtrirt und mit Salzsäure zersetzt, wobei sich eine dunkle theerartige Masse abschied. Diese lieferte in rothe Salpetersäure eingetragen eine dunkle Lösung, aus welcher Wasser die Säure abschied, die schliesslich aus dem reinen Ammoniaksalz mit Salzsäure rein erhalten wurde. Das  $\beta$ -*Chlordinitrophenol* krystallisirt aus heissem Wasser und verdünntem Alkohol in gelblichen Blättchen, aus Chloroform in irregulären sechseitigen Prismen, die bei  $111^\circ$  schmelzen. Löslicher in heissem Wasser als sein Isomeres. Das *Ammoniaksalz*  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NO}_2)_2\text{ONH}_4 + \text{H}_2\text{O}$  krystallisirt in gelben Nadeln. *Barytsalz*  $[\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NO}_2)_2\text{O}]_2\text{Ba} + 9\text{H}_2\text{O}$ , gelbe kurze Nadeln, die nach dem Austreiben des Krystallwassers ziegelroth werden. *Silbersalz*  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NO}_2)_2\text{OAg} + \text{H}_2\text{O}$  scheidet sich aus heissem Wasser sehr voluminös in feinen gelben Nadeln aus. Diese Salze sind ebenfalls leichter löslich in

Chlornitro-  
phenole.

(1) Jahresber. f. 1867, 618.

heißem und schwerer in kaltem Wasser. Faust und Saame halten es für wahrscheinlich, daß das  $\beta$ -Chlor-dinitrophenol sich von einem bis jetzt noch unbekannten Chlorphenol ableitet. Sie haben ferner in das flüchtige *Nitrophenol* ( $45^\circ$  Schmelzpunkt) Chlor und die Nitrogruppe eingeführt und so die Verbindungen  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(\text{NO}_2)\Theta$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2(\text{NO}_2)\Theta$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NO}_2)_2\Theta$  ( $81^\circ$  Schmelzpunkt) und deren charakteristische Derivate dargestellt. Alle diese Körper zeigten mit den aus Chlorphenol dargestellten vollständige Identität.

Nitrodichlor-  
phenol.

Otto Seifart (1) leitete bis zur Sättigung Chlor durch in Wasser vertheiltes schmelzendes Orthonitrophenol. Es bildete sich *Orthonitrodichlorphenol*  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{NO}_2 \cdot \Theta\text{H}$ . Aus dem Rohproducte wurde das Baryumsalz dargestellt, dieses durch Kochen mit Thierkohle und öfteres Umkrystallisiren gereinigt und mit Salzsäure zersetzt. Warm abgeschieden, bildet das Orthonitrodichlorphenol ein schweres, fast farbloses, leicht krystallinisch erstarrendes Oel. Es krystallisirt aus Aether, worin es leicht löslich ist, in langen, schwach gelblichen, rhombischen Säulen oder Tafeln, aus Chloroform in platten, glänzenden, farblosen Nadeln. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt es ohne sich merklich zu lösen; in Alkohol ist es leicht löslich. Es riecht schwach phenolartig, ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und nur in sehr geringem Grade sublimirbar. Sich zersetzend schmilzt es bei  $125^\circ$ . Das *Ammoniaksalz*  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{NO}_2 \cdot \Theta\text{NH}_4 + \text{H}_2\Theta$  bildet lange, glänzende, gelbe Nadeln, die über Schwefelsäure durch den Verlust des Wassers fast farblos werden. Es ist in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. *Natronsaltz*  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{NO}_2 \cdot \Theta\text{Na} + 5\text{H}_2\Theta$  gelbe glänzende Nadeln, in Wasser und Alkohol leicht löslich. *Barytsaltz*  $(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{NO}_2 \cdot \Theta)_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\Theta$  krystallisirt, je nach der Con-

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 449; ausführl. Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 198; Bull. soc. chim. [2] XIII, 60.



centration der Lösung, in braunrothen metallglänzenden Prismen oder Blättern; auch in hellrothen flachen Nadeln scheidet es sich aus. In kochendem Wasser löst es sich leicht, in kaltem sehr schwierig. *Kalksalz*  $(C_6H_2Cl_2NO_2O)_2Ca + 9H_2O$ . In Wasser leicht lösliche, goldgelbe, glänzende Nadeln oder Blättchen. *Magnesiumsalz*  $(C_6H_2Cl_2NO_2O)_2Mg + 10H_2O$  krystallisirt in rosettenförmig gruppirten gelben Nadeln. Wasser löst es sehr leicht. *Silbersalz*  $C_6H_2Cl_2NO_2OAg$ . Farblose, verfilzte, am Licht sich rasch gelb färbende Nadeln. In Wasser sehr schwer löslich. *Bleisalz*  $(C_6H_2Cl_2NO_2O)_2Pb + 4\frac{1}{2}H_2O$ . Sehr schwer lösliche, gezackte, mattgelbe Blättchen, die sehr leicht Wasser verlieren. *Kupferoxydsalz* bildet schmutzig-grüne Nadeln, die unter  $100^\circ$  sich schon zersetzen. Der *Aethyläther*, aus dem Silbersalz mittelst Jodäthyl erhalten, ist ein farbloser, dem Phenol sehr ähnlicher Körper. Schmelzpunkt  $35^\circ$ . *Orthoamidodichlorphenol*, durch Reduction der Nitroverbindung mit Zinn und Salzsäure erhalten, krystallisirt aus Wasser in schwer löslichen, farblosen, leicht sich bräunenden gestreiften Blättchen. Alkohol löst es leicht; sehr vorsichtig erhitzt sublimirt es in farblosen Blättchen. Schmelzpunkt zwischen  $165$  und  $166^\circ$ . *Schwefels. Orthoamidodichlorphenol*  $(C_6H_2Cl_2NH_2OH)_2H_2SO_4 + 3H_2O$  krystallisirt aus der kochend gesättigten wässerigen Lösung in sehr langen, seideglänzenden, farblosen, luftbeständigen Nadeln. In heißem Alkohol wenig, in kaltem Wasser kaum löslich. *Salzs. Orthoamidodichlorphenol*  $C_6H_2Cl_2NH_2OH.HCl$  wird aus der schwefels. Verbindung mittelst Chlorbaryum erhalten. In Wasser und Alkohol sehr leicht, schwieriger in Aether löslich. Krystallisirt aus Wasser in feinen seideglänzenden, aus Aether und Alkohol in farblosen, kurzen, platten Nadeln. Zersetzt sich leicht in den Lösungen und schmilzt nicht unter  $230^\circ$ , in weißen Blättern vollständig sublimirbar. Ein kalt gehaltenes Gemisch von schwefels. Orthoamidodichlorphenol und verdünnter Schwefelsäure mit salpetrigs. Kali behandelt, scheidet schwefels. Diazodichlor-

Dichlor-  
phenol.

phenol als lichtbraunes Krystallmehl aus; dieses liefert mit Wasser und Soda gekocht, alsdann mit Schwefelsäure destillirt als Destillat *Dichlorphenol*, welches sich in feinen farblosen Nadeln, oder als schwach gelblich gefärbtes Oel abscheidet. Es ist in Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether in jedem Verhältniß löslich, riecht unangenehm, durchdringend, schmilzt bei  $65^{\circ}$ , siedet zwischen  $218$  bis  $220^{\circ}$ . Es ist isomer mit dem von F. Fischer (1) beschriebenen, durch Einleiten von trockenem Chlor in Phenol erhaltenen krystallisirten Dichlorphenol.

Aethyl-  
Phenol.

R. Fittig und J. Kiesow (2) haben *Aethyl-Phenol*  $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$  nach der Methode von Kekulé, Wurtz und Dusart dargestellt. Reines äthylbenzolsulfos. Kali wurde mit dem dreifachen Gewichte Kalihydrat gemengt einige Stunden auf  $270$  bis  $280^{\circ}$  im Luftbade erhitzt und darauf die in Wasser gelöste und mit Schwefelsäure angesäuerte Masse destillirt. Das Aethylphenol ging mit den Wasserdämpfen zuerst über und wurde über Chlorcalcium längere Zeit gestellt, wodurch es sich jedoch nicht vollkommen trocknen ließ. Das rohe Product destillirte bei der ersten Destillation vollständig zwischen  $200$  und  $211^{\circ}$  über; durch fractionirte Destillation wurde die größte Menge zwischen  $208$  und  $210^{\circ}$  erhalten. Dieses Destillat erstarrte beim Erkalten nicht vollständig. Die großen farblosen und durchsichtigen, meistens prismatischen Krystalle blieben mit einer etwas dicklichen farblosen Flüssigkeit imprägnirt, von der sie nur mittelst Filtrirpapier im Exsiccator befreit werden konnten. Die zwischen  $200$  und  $208^{\circ}$  aufgefangenen Destillate schieden beim Stehen entweder gar keine, oder nur sehr wenig Krystalle ab. Die krystallinische Verbindung hat genau die Zusammensetzung des Aethyl-Phenols  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ . Sie schmilzt bei  $47$  bis  $48^{\circ}$ .

(1) Jahresber. f. 1868, 456. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 333; Bull. soc. chim. [2] XII, 393; ausführl. Ann. Chem. Pharm. CLVI, 251.

und siedet constant bei 209 bis 210°, verflüchtigt sich aber schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich, riecht dem gewöhnlichen Phenol täuschend ähnlich und liefert mit Brom ein aus Alkohol in vierseitigen Prismen krystallisirendes, in kohlens. Alkalien lösliches Substitutionsproduct  $C_8H_6Br_4O$ . In kalter concentrirter Schwefelsäure löst es sich leicht unter Bildung einer *Sulfosäure*, deren Barytsalz in grossen treppenförmig gelagerten Prismen krystallisirt, von der Zusammensetzung  $(C_8H_9SO_4)_2Ba$ . Das krystallisirte reine Aethyl-Phenol wird beim Zusammenbringen mit kaltem Wasser augenblicklich flüssig und ist das nicht vollständige Erstarren obigen Destillates einem kleinen Wassergehalte zuzuschreiben. Aus den vorliegenden Versuchen folgt mit Sicherheit, daß das *Phlorol*  $C_8H_{10}O$ , welches Hlasiwetz (1) durch Destillation von phloretins. Baryt mit Kalk erhielt, verschieden ist von obigem, aus Aethylbenzol darstellbarem Aethylphenol.

Aethyl-  
Phenol.

Beim Erhitzen eines Gemisches von 1 Mol. Aethylenbromid mit 2 Mol. fein gepulvertem Phenolkalium in hermetisch verschlossener Röhre auf 140° erhielt E. C. Burr (2) ein Oel von der Zusammensetzung  $C_{14}H_{14}O_2$ . Durch Schütteln mit Wasser von dem gleichzeitig gebildeten Bromkalium getrennt, wurde es in Aether aufgenommen und durch Verdunsten desselben in Krystallen erhalten. Die Verbindung ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether, schmilzt bei 98°,5 (erstarrt wieder bei 92°,5), verbrennt mit stark rauchender Flamme. Sie ist als die dem Aethylphenol (Phenetol) correspondirende Aethylenverbindung anzusehen und wird als Aethylen-diphenol bezeichnet  $C_6H_5O \cdot C_2H_4 \cdot C_6H_5O$ . Beim Erwärmen mit starker Salpetersäure verwandelt sie sich in eine stark gelb gefärbte, in Nadeln krystallisirende, in

Aethylen-  
diphenol.

(1) Jahresber. f. 1857, 329. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 165; Bull. soc. chim. [2] XII, 310; Chem. Centr. 1870, 45.

Aethylen-  
diphenol.

Aether lösliche Verbindung von schwach sauren Eigenschaften.

M. E. Lippmann (1) hat unabhängig von Burr *Aethylendiphenol* durch Einwirkung von 1 Mol. Aethylenbromid  $C_2H_4Br_2$  auf 2 Mol. Phenolkalium  $C_6H_5 \cdot OK$  (beide in absolutem Alkohol gelöst) erhalten. Er erhitzte das Gemisch auf dem Wasserbade unter Anwendung eines aufsteigenden Kühlers. Der Inhalt der Retorte erstarrt beim Abkühlen zu einem Krystallbrei und man trennt das Aethylendiphenol von dem Bromkalium vollständig durch Auflösen in absolutem Alkohol. Lippmann beschreibt es als bei  $95^\circ$  schmelzend und in kleinen, oft irisirenden Blättchen krystallisirend. Da das Phenolkalium immer kleine Mengen von caustischem Kali einschließt, welches auf Aethylenbromid Bromwasserstoff entziehend einwirkt, so entweicht bei der Reaction Monobromäthylen  $C_2H_3Br$ . Lippmann betrachtet die Verbindung nicht als ein Derivat des Glycols, sondern als eine Aetherart des Phenols, wie Er aus der Einwirkung der Schwefelsäure und des Broms schließt. Erhitzt man zwei bis drei Gewichtstheile concentrirter Schwefelsäure mit Aethylendiphenol auf  $120^\circ$ , so röthet sich die Mischung und es bildet sich zugleich eine Masse, welche eine Sulfosäure und überschüssige Schwefelsäure enthält. Um den Aether vollständig umzuwandeln muß man einige Zeit über  $100^\circ$  erhitzen. Das *äthylendiphenolsulfos. Blei* krystallisirt in Blättchen, die löslich in heißem, unlöslich in kaltem Wasser sind. Das bei  $100^\circ$  getrocknete Salz besitzt die Zusammensetzung  $C_{14}H_{12}Pb \cdot (SO_3)_2O_2$ . Das *Barytsalz*  $C_{14}H_{12}Ba(SO_3)_2O_2$  (bei  $120^\circ$  getrocknet) erhält man durch Neutralisation der freien Säure mit kohlensaurem Baryt. Es bildet ein krystallinisches feines Pulver, wenig löslich in kochendem Wasser.

(1) Compt. rend. LXVIII, 1269; Bull. soc. chim. [2] XII, 119; Zeitschr. Chem. 1869, 447; Chem. Centr. 1870, 44.

Fügt man zu einer Lösung von Aethylendiphenol in Chloroform tropfenweise eine Lösung von Brom in Chloroform, so entweicht unmittelbar Bromwasserstoffsäure. Zur Beendigung der Reaction erhitzt man einige Stunden in verschlossenen Röhren auf  $100^{\circ}$ . Das gebildete *Tetrabromür* des *Aethylendiphenols*  $C_{14}H_{10}Br_4O_2$ , welches nahezu unlöslich in kaltem Chloroform ist, wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Chloroform von noch vorhandenem Aethylendiphenol getrennt und gereinigt. Es bildet kleine durchkreuzte Nadeln, welche über  $100^{\circ}$  schmelzen. Ch. Friedel (1) bemerkt, daß man das Aethylendiphenol  $C_2H_4(OC_6H_5)_2$  eben so gut als *Diphenylglycol* betrachten könne, entsprechend dem Wurtz'schen Diäthylglycol. In der That besteht zwischen beiden Auffassungen kein wesentlicher Unterschied.

Aethylen-  
diphenol.

N. Solommanoff (2) berichtet über eine *dritte* Modification von *Phenolsulfosäure*, welche Er beobachtet haben will, sowie über die Einwirkung von *Benzoylchlorid* auf die Kalisalze dieser drei Säuren. 100 Th. Phenol und 90 Th. Schwefelsäure wurden vermischt, bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage stehen gelassen, hierauf in Wasser gelöst und die freie Schwefelsäure durch kohlen. Baryt ausgefällt. Das Filtrat wurde mit kohlen. Kali versetzt, so daß die Lösung schwach sauer blieb, und der fractionirten Krystallisation unterworfen. Zuerst krystallisirte das Kalisalz der  $\alpha$  oder *Paraphenolsulfosäure* (3) aus, später das der  $\beta$  oder *Metaphenolsulfosäure*, zuletzt blieb eine braune Mutterlauge. Bei dem Umkrystallisiren der letzteren Krystalle gab die Mutterlauge zuletzt Blättchen eines als  $\gamma$ -*phenolsulfos. Kali* bezeichneten Salzes, welche in Wasser sehr leicht löslich waren,  $2\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser enthielten, nicht leicht verwitterten und bei  $240^{\circ}$  nicht schmolzen.

Phenolsulfo-  
säure.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 311. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 294; Journ. d. russ. chem. Ges. 1869, 126. — (3) Jahresber. f. 1867, 637.

Phenolsulfosäure.

Alle drei Kalisalze geben mit basisch-essigs. Blei weisse Niederschläge; der aus  $\beta$ -Säure erhaltene schmilzt beim Kochen der Lösung, wird von siedendem Wasser gelöst und scheidet sich beim Erkalten als weisses Pulver ab. Die Bleiniederschläge der beiden anderen Säuren schmelzen beim Kochen nicht und lösen sich nicht. Das Kalisalz der  $\beta$ -Säure krystallisirt, je nach den Umständen, mit 2 Mol. Wasser, 1 Mol. Wasser oder wasserfrei.

Beim Erwärmen von  $\gamma$ -phenolsulfos. Kali mit Benzoylchlorid auf  $140^{\circ}$  entstand unter Entwicklung von Salzsäure eine feste Masse, welche nach der Behandlung mit Aether in Wasser gelöst und mit Chlorbaryumlösung gefällt wurde. Das Barytsalz wurde durch schwefels. Kali in Kalisalz verwandelt. Dieses  $\gamma$ -benzoylphenolsulfos. Kali  $C_6H_4(KSO_3)\Theta \cdot C_7H_5\Theta$  ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in kochendem Wasser oder Weingeist. Letztere Lösungen gelatiniren beim Erkalten, scheiden aber beim Stehen Krystallnadeln ab. Das daraus dargestellte *Barytsalz* ist in Wasser schwerer löslich als das Salz der  $\alpha$ -Säure (1) und scheidet sich beim Erkalten der kochenden Lösung als weisses Pulver ab. Das durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf metaphenolsulfos. Kali von Engelhardt und Latschinoff (2) erhaltene Oel erstarrt mit der Zeit krystallinisch, unter Abscheidung von *Benzophenid*  $C_7H_5\Theta \cdot C_6H_5\Theta$ , das einzige wohlcharacterisirte Product, welches Solomonoff dabei erhalten konnte. Auf *nitrophenolsulfos. Kali* wirkt Benzoylchlorid überhaupt nicht ein.

A. Kekulé (3) theilt einige Bemerkungen über die isomeren Phenolsulfosäuren mit. Er fand, daß ein Gemenge von Phenol und Schwefelsäure in der Kälte Anfangs fast ausschliesslich und selbst nach Wochen vorzugsweise

(1) Vgl. Jahresber. f. 1868, 605. — (2) Jahresber. f. 1868, 606. —

(3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 330; Zeitschr. Chem. 1869, 602.

*Metaphenolschwefelsäure* enthält, daß beim Erhitzen auf 100 bis 110° die Parasäure zunimmt und zuletzt ausschließlich vorhanden ist. Auch die *reine Metasäure* geht beim Eindampfen im Wasserbad zum Theil, bei längerem Erhitzen vollständig in *Parasäure* über. Eine dritte Modification hat Er nie beobachtet, namentlich auch beim Schmelzen mit Kalihydrat nie Hydrochinon erhalten. Er führt ferner an, daß die durch Nitrirung der Paraphenolsulfosäure (1) und die aus der flüchtigen Modification des Nitrophenols (2) erhaltene Nitrophenolsulfosäure nach Seinen Versuchen identisch seien.

A. Engelhardt und Latschinoff (3) fanden, daß bei der Einwirkung von Chlorschwefelsäure  $\text{SO}_3\text{HCl}$  auf Phenol hauptsächlich *Paraphenolsulfosäure* entsteht. Vermischt man beide zu gleichen Moleculen, so erhält man unter Wärmeentwicklung und Freiwerden von Salzsäure eine rothe Flüssigkeit, woraus nur Paraphenolsulfosäure erhalten wurde. Nimmt man aber doppelt so viel Phenol und erhitzt zuletzt auf dem Sandbad, so hinterbleibt auf Zusatz von Wasser Phenol und die Lösung enthält neben Paraphenolsulfosäure auch Metaphenolsulfosäure. Bei der Einwirkung von  $\text{SO}_3\text{HCl}$  auf trockenes paraphenolsulfos. Kali entstand unter Entwicklung von Salzsäure *Phenoldisulfosäure*, deren Kalisalz mit 1 Mol. Wasser krystallisirte.

R. Bähr-Pedrari (4) berichtet über eine aus *Mono-chlorphenol* dargestellte Sulfosäure. Das Monochlorphenol wurde durch Einleiten von Chlor in mit wenig Wasser vermisches Phenol unter beständiger Kühlung mit Eis erhalten, das dunkelrothbraune Product mit verdünnter Kalilauge gewaschen, mit Chlorcalcium, zuletzt mit entwässertem Kupfervitriol getrocknet und fractionirt destillirt. Die

(1) Jahresber. f. 1868, 601. — (2) Jahresber. f. 1867, 688. —  
(3) Zeitschr. Chem. 1869, 297; Journ. d. russ. chem. Ges. 1869, 131;  
Bull. soc. chim. [2] XIII, 161. — (4) Ber. d. deutsch. chem. Ges.  
1869, 693; Zeitschr. Chem. 1870, 246.

Chlorphenol-  
sulfosäure.

Hauptmasse ging bei 215 bis 218° über, erstarrte bei 0° in langen Nadeln, die bei 8°,5 schmolzen. Dieses *Monochlorphenol* wurde mit mäßig rauchender Schwefelsäure ( $\frac{3}{4}$  Th.) vermischt mehrere Tage in der Kälte stehen gelassen, bis die Masse krystallinisch erstarrte. Nach dem Auflösen in Wasser, Sättigen mit kohlens. Baryt und Ausfällen des gelösten Baryts mit kohlens. Kali schied sich zuerst wenig eines *Kalisalzes*  $C_6H_4ClKSO_4$  in flachen Säulen aus, welche bei 248° zusammenbackten. Eine folgende reichlichere Krystallisation bestand aus platten glänzenden Krystallen des monoklinischen Systems (Axenwinkel 84° 14' 32''), Hauptfläche + und - P,  $\infty P$ ,  $\infty P \infty$ . Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_6H_4ClKSO_4 + 2H_2O$ . Sie verwittern an der Luft und sind bei 110° wasserfrei, schmelzen hierauf bei 245°. In der Mutterlauge blieben noch leicht lösliche Salze in beträchtlicher Menge.

Durch Schmelzen obigen Chlorphenols mit Kalihydrat, Sättigen mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether wurde ein krystallinischer sublimirbarer, süß schmeckender Körper erhalten, der die Reactionen des Hydrochinons zeigte, wonach das angewendete Chlorphenol als *Orthochlorphenol* bezeichnet wird. (Richtiger würde es als 1, 2 Chlorphenol bezeichnet.)

Phenol-Phos-  
phorsäure.

B. Maikopar (1) erhielt bei der Einwirkung von Schwefelsäure-Anhydrid auf Phosphorsäure-Phenol nach dem Sättigen mit kohlens. Baryt ein lösliches unkrystallinisches Barytsalz, das einmal annähernd der Formel  $(C_6H_4BaSO_3)_3P\Theta_4$  entsprach, bei einem zweiten Versuch aber eine abweichende Zusammensetzung zeigte. Durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf paraphenolsulfos. Kali erhielt Er eine feste Masse, die nach der Behandlung mit Aether und Verdunsten der Lösung ein dickes, glasartig erstarrendes Oel gab, welches Chlor, Phosphor und die Phenolsulfogruppe enthielt.

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 298; Journ. d. russ. chem. Ges. 1869, 133; Bull. soc. chim. [2] XIII, 162.



Opl und E. Lippmann (1) haben das aus Kaliumphenol und Jodäthyl dargestellte, bei 168 bis 170° siedende *Phenetol* (Phenoläthyläther) durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° in *Phenetolsulfosäure* verwandelt. Das *Barytsalz*  $(C_8H_9SO_4)_2Ba + 4 H_2O$  bildet tafel- und lanzenförmige, in kaltem Wasser kaum, in heißem Wasser wenig lösliche Krystalle. Das *Bleisalz*  $(C_8H_9SO_4)_2Pb$  krystallisirt in blumenkohlartigen Massen. Das *Kalisalz*  $C_8H_9SO_4K + H_2O$  krystallisirt in seideartigen Nadeln, leicht löslich in kaltem Wasser, wenig in absolutem Weingeist. Das *Silbersalz* wird beim Abdampfen zersetzt.

Phenetol-  
sulfosäure.

Nach dem Sättigen der rohen Säure mit Baryt blieb in der Mutterlauge ein leicht lösliches unkrystallisirbares Barytsalz einer isomeren Säure, welche als *Phenetolpara-sulfosäure* bezeichnet wird. Auch die übrigen Salze dieser Säure krystallisiren nicht.

Im weiteren Verfolg Seiner Untersuchungen (2) über *Chloranil* und *Bromanil* fand J. Stenhouse (3), daß man durch Behandlung von Phenol mit wässerigem Chlorjod etwa die Hälfte vom Gewicht des Phenols als Chloranil erhält. Bei der Darstellung der *Chloranilsäure* benutzt Stenhouse die Unlöslichkeit ihrer Alkalisalze in Kochsalzlösung zur Ausfällung derselben. Nach Abscheidung der Chloranilsäure aus dem gefällten Salz durch Salzsäure wurde sie durch Neutralisation mit kohlen. Natron in das *Natronsals* verwandelt, welches mit 2 Mol. Wasser krystallisirte. Das Silbersalz gab bei der Behandlung mit Jodäthyl *Chloranilsäureäther*  $C_6Cl_2(C_2H_5)_2O_4$  in flachen rothen Prismen, die bei 107° schmelzen. Er ist in Aether, Weingeist und Benzol löslich, wenig in Wasser.

Chloranil und  
Bromanil.

(1) Compt. rend. LXVIII, 1832; Zeitschr. Chem. 1869, 470; J. pr. Chem. CVII, 447; Bull. soc. chim. [2] XII, 219. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1868, 460. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 718; Chem. News XX, 259; ausführl. Chem. Soc. J. [2] VIII, 6; Ann. Chem. Pharm. Suppl. VIII, 14; im Auszug Zeitschr. Chem. 1870, 142.

Chloranil und  
Bromanil.

Durch Salpetersäure wird die Chloranilsäure in Chlorpikrin und Oxalsäure zersetzt. Letztere Säure, nebst einem schweren, nach Chlorpikrin riechenden Oel, wurde auch durch Einwirkung von wässrigem Chlorjod erhalten. Auf Zusatz von  $1\frac{1}{2}$  Th. Brom zu einer Mischung von 1 Th. Chloranilsäure und 10 Th. Wasser löste sich diese auf; ein weiterer Zusatz von 1 Th. Brom bewirkte ein schwaches Aufschäumen, und nach 24 Stunden schieden sich weiße Krystalle aus, deren Zusammensetzung nahezu der Formel  $C_6Br_3.Cl_3H\Theta$  entsprach. Sie schmelzen bei  $79^{\circ},5$ , sublimiren unzersetzt und lassen sich aus Schwefelkohlenstoff, worin sie leicht löslich sind, umkrystallisiren. Durch Weingeist werden sie zersetzt. In Aether lösen sie sich leicht.

Zur Darstellung des Bromanils  $C_6Br_4\Theta_2$  empfiehlt Stenhouse folgendes Verfahren. 1 Th. Brom wird mit  $\frac{1}{3}$  Jod und 5 Th. Wasser in einem mit einer langen Glasröhre versehenen Kolben allmähig mit  $\frac{1}{10}$  Th. Phenol versetzt und hierauf bei  $100^{\circ}$  2 Stunden digerirt. Die halb-feste Masse wurde mittelst des Vacuumfilters abfiltrirt, zweimal mit kaltem Schwefelkohlenstoff digerirt, dann mit Weingeist ausgekocht und zuletzt aus kochendem Benzol umkrystallisirt. Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhält man daraus die theoretische Menge von *Bromhydranil*. Dasselbe bildet auch das Hauptproduct bei der Behandlung des Bromanils mit wässriger schwefliger Säure, doch entsteht zugleich dabei eine kleine Menge von dreifach-gebromtem Hydrochinon. Wird die wässrige Lösung mit Schwefelsäure und chroms. Kali versetzt, so schlägt sich *dreifach-gebromtes Chinon*  $C_6HBr_3\Theta_2$  in Krystallen nieder, welche der analogen Chlorverbindung ähnlich sind. Das Bromanil verhält sich gegen Kalilauge, Salpetersäure und schwefligs. Alkalien wie das Chloranil. Wird die Bromanilsäure mit 8 Th. Wasser und 3 Th. Brom versetzt, so scheiden sich nach einiger Zeit farblose durchsichtige Prismen ab, die bei  $110^{\circ},5$  schmelzen. Sie

sind in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich, in Weingeist nur unter Zersetzung. Ihre Analyse führte zu der Formel  $C_6Br_{11}H\Theta$ .

Das in heissem Benzol gelöste Bromanil scheidet auf Zusatz von überschüssigem Anilin fast schwarze Krystalltafeln ab, die in kochendem Weingeist unlöslich sind. Ihr Bromgehalt entsprach der Formel (1)  $(C_6H_5N)_3C_6Br_2\Theta_2$ .

Bringt man, nach A. Girard (2), eine Lösung von salpeters. Silberoxyd mit einer Lösung von *Pyrogallus-*<sup>Pyrogallus-</sup><sup>säure.</sup> *säure* zusammen, so schlägt sich neben reducirtem Silber ein neutraler flüchtiger rother Körper nieder, welcher viele Aehnlichkeit mit Alizarin und Purpurin besitzt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_{20}H_{16}\Theta_9$ . Am besten erhält man ihn unter Anwendung von Uebermangansäure. 60 Grm. übermangans. Kali werden in 1 Liter Wasser gelöst und 55 Grm. Schwefelsäuremonohydrat zugefügt. Man bringt diese Oxydationsflüssigkeit vorsichtig unter Vermeidung zu grosser Erwärmung zu Pyrogallussäure, welche man in wenig Wasser gelöst hat. Unter Entweichen von Kohlenoxyd und Kohlensäure schlagen sich schöne orangerothe krystallinische Flocken nieder. (250 CC. der Uebermangansäurelösung genügen für 10 Grm. Pyrogallussäure.) Diese werden mit wenig Wasser gewaschen, zur Reinigung in Alkohol wieder aufgelöst oder sublimirt. Sie sind wasserfrei. Girard giebt dem Product den Namen *Purpurogallin*. Dieser ist selber weiter oxydirbar zu einer bräunlichen unkrystallisirbaren Verbindung, weshalb das Oxydationsmittel nicht zu lange zugesetzt werden darf. Bei der Bildung des Purpurogallins entsteht auch noch als Nebenproduct Oxalsäure. Für das

(1) Vgl. die entsprechende Chlorverbindung Jahresber. f. 1863, 415. — (2) Compt. rend. LXIX, 865; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 562; Chem. Centr. 1870, 190; Zeitschr. Chem. 1870, 86; Bull. soc. chim. [2] XIII, 857.

Pyrogallus-  
säure.

Auftreten des Kohlenoxyds und der Kohlensäure giebt Girard folgende Gleichungen :



Das Purpurogallin sublimirt bei etwa 200° in schönen granatrothen Nadeln. Es ist wenig in Wasser, leichter in Alkohol löslich, gleich löslich in Aether und Benzol, indem es alle diese Lösungsmittel gelb färbt. Es löst sich in Schwefelsäure auf und bildet damit eine in carmoisinrothen Nadeln krystallirende Verbindung, welche leicht Wasser abgiebt. Die Mehrzahl der Säuren lösen das Purpurogallin ohne es zu verändern. Salpetersäure greift es heftig an; durch concentrirte Salpetersäure kann es entzündet werden, die gewöhnliche Salpetersäure liefert damit Pikrinsäure. Die Lösungen des Purpurogallins nehmen in Berührung mit Kali und Ammoniak eine vorübergehende blaue Farbe an, die Flüssigkeit färbt sich bald grün, dann gelb. Kalk und Barytwasser erzeugen eine bald verschwindende lebhaft blaue Färbung. Schwefels. Thonerde verändert die gelbe Farbe der Lösungen des Purpurogallins nicht. Bei Zusatz von Ammoniak schlägt sich jedoch ein violettblauer Lack nieder, welcher nach und nach braun wird. Essigs. Blei fällt Purpurogallinlösungen braunroth. Salpeters. Silber färbt sie zuerst violettblau, alsdann scheidet sich unter Braunwerden der Flüssigkeit metallisches Silber ab. Goldchlorid erzeugt eine sehr lebhaft carminrothe Färbung, welche unter Bräunung der Flüssigkeit alsbald verschwindet, während sich metallisches Gold niederschlägt. Die mit diesem Stoffe angestellten Färbeversuche haben kein sehr günstiges Resultat ergeben.

J. Personne (1), welcher der Ansicht ist, die Giftigkeit des Phosphors beruhe auf der Entziehung des

(1) Compt. rend. LXIX, 749; Zeitschr. Chem. 1869, 728.

Sauerstoffs im Blute, hat vergleichende Versuche mit *Pyrogallussäure* in dieser Richtung ausgeführt, indem Er in verdünnter Lösung Dosen von 2 bis 4 Grm. Hunden in den Magen einführte. Der Tod erfolgte genau unter denselben Erscheinungen, wie bei der Phosphorvergiftung.

Engelhardt und Latschinoff (1) haben drei isomere Modificationen des Kresols und einige Derivate derselben beschrieben.  $\alpha$ -Kresol ( $C_7H_8O$ ) erhält man beim Zusammenschmelzen des  $\alpha$ -toluolsulfos. Kali's mit Kalihydrat, dann auch bei Einwirkung der salpetrigen Säure auf festes  $\alpha$ -Toluidin. Zur Darstellung auf die erstere Weise wurde das Salz mit 3 Th. Kalihydrat in einer eisernen Schale geschmolzen, die geschmolzene Masse in Wasser aufgelöst, mit Salzsäure versetzt, das ausgeschiedene Kresol mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Verdampfen des Aethers das Kresol im Kohlensäurestrom destillirt. 50 Grm.  $\alpha$ -toluolsulfos. Kali gaben 15 bis 16 Grm. Kresol. Aus  $\alpha$ -Toluidin erhielt schon Körner (2) diesen Körper. 150 Grm. Toluidin gaben davon 30 Grm. Sehr reines  $\alpha$ -Kresol entsteht leicht neben Benzoëssäure aus  $\alpha$ -Benzoylkresol, erhalten durch Behandeln von Kresol mit Benzoylchlorid, welches mehreremal aus Aether umkrystallisirt und dann mit Kalilauge auf dem Wasserbade zersetzt wird.  $\alpha$ -Kresol ist eine durchsichtige wasserhelle Flüssigkeit, die in einer Kältemischung zu einer blätterigen krystallinischen Masse erstarrt und alsdann bei gewöhnlicher Zimmertemperatur nicht wieder schmilzt. Es hat einen phenolartigen, unangenehmen Geruch nach faulem Harn und kocht bei 198 bis 200°. Vermuthlich war das von Städeler aus Harn dargestellte Kresol das  $\alpha$ -Kresol, welchem der Harn seinen unangenehmen Geruch verdankt. A. v. Rad (3) hat aus

Isomere  
Kresole.

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 615; Journ. d. russ. chem. Ges. 1869, 217; Bull. soc. chim. [2] XIII, 256. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1867, 682. — (3) Ann. Chem. Pharm. CLI, 177; Zeitschr. Chem. 1869, 115.

Isomere  
Kresole.

dem bei 190 bis 220° siedenden Theil des käuflichen Steinkohlentheerkreosots Kresol dargestellt, nach dem Verfahren von Duclos (1), und fand, daß die bei 198° siedende Fraction des gereinigten Productes die Zusammensetzung des Kresols hatte, während die bei 203° siedende Fraction etwa 2 pC. Kohlenstoff mehr enthielt. v. Rad fand das spec. Gew. = 1,033 bei 23°. Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, stark nach Steinkohlentheerkreosot riechend. Da v. Rad nicht das Verhalten dieses Kresols gegen eine Kältemischung angiebt, so läßt sich nicht mit Sicherheit angeben, ob dasselbe  $\alpha$ -Kresol oder das von Engelhardt und Latschinoff beschriebene  $\gamma$ -Kresol ist. v. Rad beschreibt das von ihm erhaltene Kresol weiter als in Wasser wenig löslich, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Mit Natriumamalgam oder Natrium behandelt bildet es unter reichlicher Wasserstoffentwicklung eine sehr zähe, dunkelbraun gefärbte Masse. Seine wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schön blaue Färbung, die allmählig ins Schwärzliche übergeht; seine alkoholische Lösung ruft mit demselben Reagens eine grüne Farbe hervor.

$\alpha$ -Benzoylkresol  $C_7H_7O(C_7H_5O)$ , von Engelhardt und Latschinoff dargestellt, ist ein in Wasser unlöslicher Körper, der sich aber in einer Mischung von Aether und Alkohol löst und bei langsamem Verdunsten derselben in schönen großen sechsseitigen Tafeln herauskrystallisirt. Es schmilzt bei 70°.

( $\alpha$ -Kresol-  
sulfosäure.)

Erwärmt man  $\alpha$ -Kresol mit Schwefelsäure, so resultirt nach Engelhardt und Latschinoff nur eine  $\alpha$ -Kresolsulfosäure. Dieselbe bildet sich auch durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf  $\alpha$ -Toluidinsulfosäure (2). Die aus  $\alpha$ -Toluidin und Schwefelsäure dargestellte  $\alpha$ -Toluidinsulfosäure wurde fein zerrieben, in Alkohol, in welchem sie un-

(1) Jahresber. f. 1859, 469. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 218.

Isomere  
Kresole.  
( $\alpha$ -Kresol-  
sulfosäure.)

löslich ist, suspendirt und salpetrige Säure eingeleitet. Nach einiger Zeit verwandelte sich die  $\alpha$ -Toluidinsulfosäure in eine Diazosäure, die sich beim Kochen mit Wasser unter Entwicklung von Stickstoff und Bildung der  $\alpha$ -Kresolsulfosäure zersetzte.  *$\alpha$ -Kresolsulfos. Kali*  $C_7H_6(KSO_3)\Theta H + 2H_2\Theta$  ist sehr leicht löslich in kochendem Wasser und krystallisirt bei langsamem Erkalten der Lösung in schönen grossen, durchsichtigen, platten sechseitigen Prismen. Es löst sich in kochendem Weingeist und krystallisirt beim Erkalten in Nadeln. Das *Barytsalz*  $C_7H_6(BaSO_3)\Theta H$  ist viel schwerer löslich in kochendem Wasser, als das Kalisalz. Beim Erkalten erstarrt zuweilen die gesättigte heisse Lösung zu einer aus Blättchen bestehenden Masse; läßt man aber das Krystallisationsgefäß an einem warmen Orte stehen, so verwandeln sich nach einiger Zeit diese Blättchen in grosse Tafeln des wasserfreien Barytsalzes. Einmal ausgeschiedene Krystalle des wasserfreien Salzes lösen sich nachher sehr schwer in Wasser. Am Schönsten krystallisirt dieses Salz beim langsamen freiwilligen Verdampfen der Lösungen in grossen durchsichtigen Tafeln. Fügt man zu einer Lösung desselben Barytwasser, so scheidet sich ein basisches Barytsalz  $C_7H_6(BaSO_3)\Theta Ba + 2H_2\Theta$  als weisser, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag aus. Dieses ist selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt beim Erkalten der kochenden Lösungen in feinen Nadeln.  *$\alpha$ -Kresolsulfos. Bleioxyd* ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in Warzen. Die Salze der  $\alpha$ -Kresolsulfosäure geben mit basisch-essigs. Bleioxyd einen weissen Niederschlag von basischem Bleisalz und werden durch eine Lösung von Eisenchlorid schön violett gefärbt. Während alle Salze der  $\alpha$ -Kresolsulfosäure sehr gut krystallisiren, sind die Baryt- und Bleisalze der von Duclos aus bei  $203^\circ$  siedendem Kresol des Steinkohlentheerkreosots dargestellten Kresolsulfosäure unkrystallisirbar und amorph. Daher war das von Duclos untersuchte Kresol kein reines  $\alpha$ -Kresol.

Isomere  
Kresole.

*$\alpha$ -Kresoldisulfos.* *Kali*  $C_7H_5(KSO_3)_2OH + 3 H_2O$  erhielten Engelhardt und Latschinoff durch Erhitzen von  *$\alpha$ -kresolsulfos.* *Kali* mit Nordhäuser Schwefelsäure, welcher etwas wasserfreie Schwefelsäure noch zugesetzt war. Die erhaltene Masse wurde in Wasser aufgelöst, mit kohlenst. Baryt gesättigt und die abfiltrirte Lösung durch schwefels. *Kali* in das Kalisalz verwandelt. Dieses ist sehr leicht löslich in Wasser und krystallisirt in grossen durchsichtigen Krystallen, die an der Luft sehr bald verwittern. Das *Barytsalz*  $C_7H_5(BaSO_3)_2OH + 2\frac{1}{2} H_2O$  scheidet sich beim Vermischen einer Lösung des Kalisalzes mit Chlorbaryum als schwer lösliches Salz in langen Nadeln aus.

*$\beta$ -Kresol* erhielten Engelhardt und Latschinoff sowohl aus  *$\beta$ -toluolsulfos.* *Kali*, als auch aus dem flüssigen  *$\beta$ -Toluidin*. Es ist sehr wahrscheinlich, aber vorläufig noch nicht sicher, dass diese in beiden Fällen erhaltenen Kresole identisch sind. Das einige Male umkrystallisirte  *$\beta$ -toluolsulfos.* *Kali* gab beim Behandeln mit Kalihydrat flüssiges Kresol, welches im Kohlensäurestrom bei 185 bis 189° überdestillirte. Die daraus erhaltene Benzoylverbindung war eine öartige Flüssigkeit, aus welcher sich bei längerem Stehen einige Krystalle der  *$\alpha$ -Verbindung* ausschieden. Da das  *$\beta$ -Benzoylkresol*  $C_7H_7O(C_7H_5O)$  ein gelbes dickes Oel ist (unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether), so lässt es sich durch diese Eigenschaft von der  *$\alpha$ -Verbindung* trennen. Man zersetzt die Mutterlauge mit schmelzendem *Kali*, destillirt im Kohlensäurestrom den unter 195° übergehenden Antheil ab, verwandelt diesen wieder in die Benzoylverbindung, zersetzt den nicht krystallisirenden Antheil von Neuem mit Kalihydrat und fängt nun die unter 190° übergehende Quantität als  *$\beta$ -Kresol* auf. Die Trennung von  *$\alpha$ -* und  *$\beta$ -Kresol* gelingt jedoch nicht vollständig. Aus  *$\beta$ -Toluidin* wurde  *$\beta$ -Kresol* nach dem Verfahren von Griess durch Zersetzung des ersteren mit salpetriger Säure dargestellt. Das flüssige  *$\beta$ -Toluidin* wurde nach



Beilstein's (1) Anweisung aus flüssigem  $\beta$ -Nitrotoluol erhalten. Das so erhaltene, ebenfalls noch  $\alpha$ -Kresol enthaltende  $\beta$ -Kresol war ein gelbes, unter  $190^{\circ}$  siedendes Oel. (Für die auf anderem Wege dargestellte Verbindung ist angegeben, daß sie im Kohlensäurestrom bei  $189^{\circ}$  übergehe.) Das aus diesem erhaltene Benzoylkresol war eine gelbe öartige Flüssigkeit. Engelhardt und Latschinoff haben auch Versuche über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Amidotoluolsulfosäure von Bek (2) und auf  $\beta$ -Toluidinsulfosäure von Malyschew (3) angestellt und in beiden Fällen krystallisierte Diazosäuren erhalten, die sich beim Kochen mit Wasser unter Entwicklung von Stickstoff zersetzten und Kresolsulfosäuren gaben, deren Salze leicht zersetzbar und unkrystallisierbar waren.

$\beta$ -Kresolsulfosäure wird nach Engelhardt und Latschinoff durch Einwirkung der Schwefelsäure auf  $\beta$ -Kresol erhalten. Man sättigt mit kohlens. Baryt und scheidet aus der abfiltrirten kochenden Lösung durch Barythydrat das schwerlösliche basische Barytsalz der  $\alpha$ -Kresolsulfosäure (herrührend von der dem  $\beta$ -Kresol energisch anhaftenden Beimengung an  $\alpha$ -Kresol) ab. Beim Eindampfen des Filtrates scheidet sich nach dem Erkalten *basisches  $\beta$ -Barytsalz*  $C_7H_6(BaSO_3) \cdot Ba + 2H_2O$  in kleinen Warzen aus.  *$\beta$ -Kresolsulfos. Baryt*  $C_7H_6(BaSO_3) \cdot H + xH_2O$  ist sehr leicht löslich in Wasser, unkrystallisierbar; löst sich in kochendem Weingeist und scheidet sich beim Erkalten der Lösung als weißes Pulver ab. Das  $\beta$ -Kalisalz ist leicht löslich in Wasser und unkrystallisierbar.

Beim Erwärmen von Phosphorsäureanhydrid mit Thymol ( $C_{10}H_{14}O$ ) zersetzt sich, nach Engelhardt und Latschinoff, letzteres unter Entwicklung von reinem Propylen ( $C_3H_6$ ) und Bildung einer dicken, etwas gelblichen

(1) Vgl. diesen Bericht bei Toluidin. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 209. — (3) Zeitschr. Chem. 1869, 212.

Isomere  
Kresole.

Masse, die beim Schmelzen mit Kalihydrat *γ-Kresol* liefert. Die Schmelze wird in Wasser aufgelöst, die Lösung mit Aether behandelt, durch Salzsäure das *γ-Kresol* ausgeschieden, mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung getrocknet, der Aether abgedunstet und die rückbleibende Flüssigkeit im Kohlensäurestrom destillirt. 100 Grm. Thymol und 35 Grm. Phosphorsäureanhydrid ergaben (105 Grm. in Brompropylen  $C_3H_6Br_2$  umgewandeltes Propylen) 40 Grm. des zwischen 196 und 204° übergehenden *γ-Kresols* und 10 Grm. eines bei 206 bis 220° siedenden, nicht weiter untersuchten Oels. *γ-Kresol* ist eine durchsichtige, in der Kältemischung nicht erstarrende, bei 195 bis 200° siedende Flüssigkeit von phenolartigem, aber nicht die Eigenthümlichkeit des *α-Kresols* besitzendem Geruch. *γ-Benzoylkresol*  $C_7H_7O(C_7H_5O)$  entsteht beim Erwärmen des *γ-Kresols* mit Benzoylchlorid, unter Entwicklung von Salzsäure, in Form eines nach der Destillation zu einer weißen krystallinischen Masse erstarrenden Oels. Es schmilzt bei 38° und destillirt zwischen 290 und 300°. *γ-Kresolsulfosäure* wurde beim Erwärmen des *γ-Kresols* mit einer äquivalenten Menge gewöhnlicher Schwefelsäure erhalten. Das *Kalialz*  $C_7H_6(KSO_3)OH + 2\frac{1}{2}H_2O$  ist leicht löslich in Wasser und löslich in Alkohol und krystallisirt in Nadeln oder kurzen Prismen. Das *Barytsalz*  $C_7H_6(BaSO_3)OH + H_2O$  ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in harten Warzen. Ein *basisches Barytsalz*  $C_7H_6(BaSO_3)OBa + 2H_2O$  scheidet sich beim Vermischen einer Lösung des vorigen Salzes in zu Kugeln vereinigten feinen, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln aus. Die Salze der *γ-Kresolsulfosäure* geben mit einer Lösung von basisch-essigs. Bleioxyd einen weißen Niederschlag des basischen Salzes. Eisenchloridlösung färbt die Salze der *γ-Kresolsulfosäure* violett.

Kresol und  
Chlor.

Wird nach v. Rad (1) Kresol von dem Siedepunkte 198° (aus Steinkohlentheercreosot erhalten) mit Chlorgas

(1) Ann. Chem. Pharm. CLI, 173; Zeitschr. Chem. 1869, 715.

behandelt, so tritt reichliche Salzsäureentwicklung auf. Die Flüssigkeit färbt sich roth, dann gelb. Das erhaltene Product stellte eine sehr dickflüssige hellgelbe, nicht krystallisirbare Flüssigkeit dar, die sich sowohl im Sonnenlichte, als auch bei der Destillation zersetzte. Kresol unter ganz schwachem Erwärmen mit chlors. Kali und Salzsäure behandelt liefert unter denselben Farbenerscheinungen eine mit gelben Krystallblättchen durchsetzte dicke Flüssigkeit, welche (sammt Flüssigkeit) zur Abscheidung der harzigen Masse aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Man erhält so *Trichlorkresol*. Es ist in kaltem Alkohol und heißer Essigsäure unlöslich; in kaltem Chloroform wenig löslich, wird es von heißem Alkohol, kochendem Chloroform und Aether ziemlich leicht gelöst. Natronlauge und Ammoniak erzeugen in der alkoholischen Lösung eine braune Farbe. Concentrirte Schwefelsäure scheint in der Kälte keine Einwirkung zu haben, bei mäßiger Erwärmung tritt jedoch Lösung mit braungelber Farbe ein. Salzsäure zeigt auch beim Kochen keine Einwirkung. Schweflige Säure entfärbt die gelbe alkoholische Lösung und Eisenchlorid bräunt sie. Das Verhalten von Brom gegen kaltes Kresol ist analog dem, welches Körner (1) unter gleichen Umständen beim Phenol beobachtete. Das entstehende Product zeigt aber eine viel geringere Krystallisationsfähigkeit, als das ihm entsprechende Tribromphenol und wurde nicht rein erhalten.

Kresol und  
Chlor.

v. Rad ließ Phosphorchlorid auf durch etwas Phenol verunreinigtes Kresol in gelinder Wärme einwirken. Die Einwirkung ist energisch, und wird so lange mit dem Zusatze von Phosphorchlorid fortgeföhren, bis keine Salzsäure mehr entweicht. Man destillirt, schüttelt das Destillat mit verdünnter Kalilauge, trocknet über Chlorcalcium und destillirt wieder. Es hatten sich zwei Producte gebildet.

Kresol und  
Phosphor-  
chlorid.

(1) Ann. Chem. Pharm. CXXXVII, 211.

Kresol und  
Phosphor-  
chlorid.

Phenylchlorid ging als eine nach Bittermandelöl riechende farblose Flüssigkeit bei etwa 134° über. Das zwischen 158 und 162° (dem annähernden Siedepunkte des Monochlortoluols) Uebergehende war *Kresylchlorid*  $C_7H_7Cl$ , eine farblose, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Natriumamalgam und Wasser wird es sehr langsam zersetzt, mit Natrium rasch. Kalilauge bewirkt selbst beim Kochen keine Zersetzung. Nach dem Kochen mit concentrirter Salpeter- oder Schwefelsäure ist keine Chlorreaction zu erhalten. Erstere löst es mit gelber, letztere mit rother Farbe. v. Rad glaubt, daß es identisch mit Monochlortoluol sei.

Binitrokresol.

Der unter dem Namen *Victoria-Gelb* oder *Anilin-Orange* als rothes Pulver in dem Handel vorkommende Farbstoff, welcher intensiv gelbe Lösungen liefert, ist nach C. A. Martius und H. Wichelhaus (1) beinahe reines *Binitrokresolsalz*. Das daraus abgeschiedene Binitrokresol löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Ligroin, sowie in heißem Wasser und wird bei langsamem Erkalten oder Verdunsten dieser Lösungen in nur schwach gelblich gefärbten Krystallen erhalten, die bei nicht hinreichender Menge der Lösungsmittel unter dem letzteren zu öligen Massen zusammenschmelzen, aber bald wieder erstarren. Im trockenen Zustande schmilzt die Substanz erst bei 109 bis 110°. Das *Silbersalz* ist ziemlich schwer löslich und scheidet sich bei langsamem Erkalten einer Mischung von Binitrokresol in Ammoniaklösung und salpeters. Silberoxyd in wohlausgebildeten orangerothern Nadeln ab. Die Eigenschaften dieses Binitrokresols stimmen mit den bisherigen Angaben nicht überein. Nach Duclos (2) ist das aus Kresolsulfosäure zu gewinnende Binitrokresol ein gelbes,

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 206; Zeitschr. Chem. 1869, 440; Chem. Centr. 1869, 849. — (2) Jahresber. f. 1859, 469.

in Alkohol lösliches, durch Wasser fällbares, aber nicht <sup>Binitrokresol.</sup>erstarrendes Oel. Beilstein und Kreusler (1) dagegen erhielten bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Xylol, neben Toluylsäure, Terephtalsäure und Nitrotoluylsäure, ein krystallisirtes Binitrokresol, welches bei 85° schmolz. Martius und Wichelhaus haben die verschiedenen Methoden, die zu Binitrokresol führen können, vergleichsweise ausgeführt und gefunden, daß der durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Toluidin erhaltene Körper die von Beilstein und Kreusler angegebenen Eigenschaften hat. Beobachteter Schmelzpunkt des so erhaltenen Binitrokresols 84°. Das Silbersalz desselben unterscheidet sich von dem oben beschriebenen dadurch, daß es in feineren und dunkler gefärbten Nadeln krystallisirt, die ein eigenthümliches Irisiren zeigen. Das Verfahren, welches Duclos befolgte, lieferte demselben ein Gemenge von Nitroproducten, aus denen nur schwierig Binitrokresol zu isoliren war. Jedoch haben Martius und Wichelhaus durch Ausziehen des nach dieser Methode aus wenig Kresol dargestellten Productes mittelst Aether, beim Verdunsten des letzteren Krystalle erhalten, und Sie vermuthen daher, daß das reine Binitrokresol aus Kresolsulfosäure nicht flüssig sei. Einstweilen läßt sich hiernach noch nicht bestimmen, aus welchem Material das Victoria-Gelb dargestellt wird, zumal da noch als dritte Möglichkeit die Herkunft aus einem isomeren Toluidin hinzutritt. Das Binitrokresol erfährt eine ähnliche Umwandlung durch Einwirkung von Cyankalium, wie die Pikrinsäure, man erhält eine tief purpurroth gefärbte Lösung, aus der sich nur schwierig Krystalle gewinnen lassen und die bei Zusatz von Säuren gelatinöse Massen ausscheidet. Durch Zinn und Salzsäure wird unter Reduction der Nitrogruppen das Doppelsalz einer Base in schönen Krystallen erhalten. Die

(1) Jahresber. f. 1866, 860.

Lösungen derselben färben sich schon an der Luft und werden durch Oxydationsmittel lebhaft geröthet. Namentlich bewirkt Eisenchlorid eine eben so schöne, als intensiv rothe Farbe.

Kresol.

Auf ähnliche Weise, wie Körner (1) den *Kresolmethyläther* durch Behandeln von Kresol mit Kalihydrat und Jodmethyl in der Wärme darstellte, suchte E. Fuchs (2) die Aethyl-, Aethylen- und Acetylverbindung des Kresols darzustellen und weiter zu sehen, ob auch in diesen Verbindungen durch Oxydation der Methylgruppe des Kresolrestes die entsprechenden Carbonsäuren erhalten werden können, ähnlich wie aus Kresolmethyläther *Anissäure* gebildet wird. Das Kresol, welches Fuchs verwendete, war, wie auch das von Körner untersuchte, aus schwefels. Diazotoluol durch Zersetzung desselben mit Wasser gewonnen worden. Bei der Darstellung des schwefels. Diazotoluols brachte Er eine von Caro angegebene Methode in Anwendung, indem Er das bei der Einwirkung von salpetrigs. Kalklösung auf salzs. Toluidin sich bildende salzs. Diazotoluol, durch Hinzufügen einer concentrirten Lösung von saurem chroms. Kali in das entsprechende chroms. Salz, eine orangerothe voluminöse Masse überführte. Dieses durch Filtration von überschüssiger salpetriger Säure getrennt, wird möglichst rein ausgewaschen und noch feucht (es zersetzt sich im trockenen Zustande unter Explosion) in einem grossen Kolben mit verdünnter Schwefelsäure ( $1 \text{ SH}_2\text{O}_4 : 4 \text{ H}_2\text{O}$ ) sehr fein zertheilt und mit einer Lösung von schwefligs. Natron so lange versetzt, bis alle Chromsäure reducirt und kein Niederschlag mehr wahrnehmbar ist. Diese Flüssigkeit mit einem aufrecht stehenden Kühler verbunden eine halbe Stunde gekocht, lieferte das unreine Kresol als obenauf schwimmende braune Schicht.

(1) Jahresber. f. 1867, 682. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 623; Zeitschr. Chem. 1870, 171; Bull. soc. chim. [2] XIII, 359.

Durch Extrahiren mit Aether und Fractioniren (sic) dieses Extractes erhielt Fuchs das reine Kresol als eine etwas gelbliche zähflüssige Flüssigkeit, die bei 0° zu schönen monoklinometrischen Prismen und Tafeln erstarrte, welche bei gewöhnlicher Zimmertemperatur nicht wieder schmolzen. Siedepunkt beobachtet 198° (K ö r n e r 200°), Schmelzpunkt 35° (K ö r n e r 35°,5). Dieses Kresol scheint von dem von Engelhardt und Latschinoff beschriebenen  $\alpha$ -Kresol nicht verschieden zu sein.

*Aethylkresol*  $C_6H_4(CH_3)OC_2H_5$  stellte Fuchs durch Erhitzen von Kresolkali und Jodäthyl in dem Verhältniß ihrer Moleculargewichte, zuerst im Wasserbad und dann noch längere Zeit im Oelbad auf 130° in einem mit Rückflußkühler verbundenen Kölbchen dar. Nachdem mit Wasser und etwas Natronlauge ausgewaschen war, schwamm der gebildete Aether in Form kleiner Blättchen oben auf. Aus dem ätherischen Auszug ging bei 188° Aethylkresol als eine farblose anisartig riechende Flüssigkeit über. Es ist in Wasser unlöslich, sehr leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether. Spec. Gew. bei 0° = 0,8744. Es scheint nicht verschieden zu sein von dem von Engelhardt und Latschinoff(2) aus  $\alpha$ -Kresol mit Kalihydrat, Alkohol und Jodäthyl dargestellten  $\alpha$ -Aethylkresol. Sie beschreiben es als eine bei 186 bis 188° siedende, in Wasser unlösliche aromatische Flüssigkeit. Das von Engelhardt und Latschinoff aus  $\gamma$ -Kresol in analoger Weise erhaltene  $\gamma$ -Aethylkresol ist ein aromatisches, bei 188 bis 191° siedendes Oel. Fuchs hat das von Ihm beschriebene Aethylkresol mittelst Essigsäure und saurem chroms. Kali mehrere Tage lang oxydirt und dabei nach dem Erkalten alsdann lange weißse Nadeln einer Säure erhalten, welche mit der von Ladenburg und Fitz (1) näher untersuchten *Aethylparaoxybenzoësäure*  $C_2H_5O.C_6H_4.CO.OH$  identisch ist. Fuchs beobachtete

Aether des  
Kresols.

(1) Jahresber. f. 1866, 389. — (2) In der S. 447 angeführten Abhandlung.

Aether des  
Kresols.

den Schmelzpunkt bei ungefähr  $194^{\circ}$ . Schon vor  $140^{\circ}$  beginnt die Sublimation. Das *Barytsalz* der Säure ist in warmem Wasser leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in kleinen Blättchen ab. Das *Silbersalz* ist ein in heißem Wasser etwas löslicher, beim Erkalten in kleinen Nadeln sich ausscheidender Körper. Das *Natronsalt*, das sowohl in kaltem, wie in heißem Wasser sehr leicht löslich ist, bleibt nach dem langsamen Verdunsten der Lösung in Form kleiner Tafeln zurück. Das *Kalksalt* krystallisirt aus heißer wässriger Lösung beim Erkalten in mikroskopischen Nadelbüscheln aus.

(Aethylen-  
kresol.)

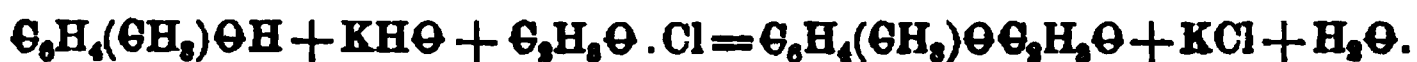
*Aethylenkresol*  $[C_6H_4(CH_3)]_2O, C_2H_4$  erhielt Fuchs nach der oben für den Aethyläther des Kresols angegebenen Methode nach der Gleichung :



Es ist ein fester, in Wasser vollständig unlöslicher, in Aether und kaltem Alkohol sehr wenig, in heißem Alkohol dagegen leicht löslicher Körper, der aus letzterer Lösung beim Erkalten in weißen rhombischen Täfelchen auskrystallisirt. Es siedet unzersetzt bei ungefähr  $297^{\circ}$  und schmilzt bei  $134^{\circ},5$ . Eine Oxydation dieses Aethers hat bis jetzt zu keinem Resultat geführt.

(Acetyl-  
kresol.)

*Acetylkresol*  $C_6H_4(CH_3)OC_2H_3O$  entsteht nach Fuchs unter heftiger Reaction nach der Gleichung :



Es ist eine in Wasser unlösliche gelbe Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, die bei  $208$  bis  $211^{\circ}$  siedet.

Kresol aus  
Campher.

A. Rommier (1) erhielt bei viermaliger Destillation von 2 Kilogramm. Campher über geschmolzenes Chlorzink 700 Grm. zwischen  $140$  und  $240^{\circ}$  siedendes Oel, welches

(1) Compt. rend. LXVIII, 930; Bull. soc. chim. [2] XII, 383; Ann. Chem. Pharm. CLII, 125; Zeitschr. Chem. 1869, 413; Chem. News XX, 229.



an Kalilauge etwa 40 Grm. abgab, die durch Salzsäure abgeschieden wurden. Ein kleiner Theil des letzteren destillirte unterhalb 200°, das Uebrige etwas oberhalb dieser Temperatur. Letzteres zeigte die Zusammensetzung des *Kresols*, ersteres wurde durch die Bildung von Rosolsäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Oxalsäure als Phenol erkannt.

E. Borgmann (1) veröffentlichte Seine ausführliche Abhandlung über gechlorte *Toluchinone*, deren hauptsächlichste Ergebnisse schon früher (2) mitgetheilt wurden. Das aus Kresol durch Einwirkung von Salzsäure und chlors. Kali dargestellte Gemenge von Di- und Trichlortoluchinon gab durch vielfaches Umkrystallisiren letztere Verbindung  $C_7H_5Cl_3O_2$  in reinem Zustand, in gelben Krystallblättern. Mit wässriger schwefliger Säure auf 100° erhitzt, geht es in *Trichlortoluhydrochinon*  $C_7H_5Cl_3O_2$  über, welches farb- und geruchlose, bei 212° schmelzende Krystallnadeln bildet. Es ist in Weingeist leicht, in Wasser schwer löslich, färbt sich an der Luft grün. Durch Bleisalze wird es gefällt. Mit überschüssigem Acetylchlorid auf 100° erhitzt, giebt es *Biacetyltrichlortoluhydrochinon*,  $C_6Cl_3 \cdot C_6H_5 \cdot (O \cdot C_2H_3O)_2$ , in starken säulenförmigen, bei 114° schmelzenden, unzersetzt sublimirbaren Krystallen. In Weingeist oder Aether ist es leicht, in Wasser schwer löslich. Natronlauge löst es nicht auf.

Trichlor-  
toluchinon.

Durch Erhitzen von Trichlortoluhydrochinon mit Aetzkali und Jodäthyl auf 140 bis 150° erhält man *Diäthyltrichlortoluhydrochinon*  $C_6Cl_3(C_2H_5)(OC_2H_5)_2$  in langen feinen, bei 107° schmelzenden Nadeln. Löst man Trichlortoluchinon unter schwachem Erwärmen in saurem schwefliger Kali auf, so scheidet sich nach einiger Zeit *monochlortoluhydrochinonbisulfos. Kali*  $C_6Cl(C_2H_5)(OH)_2(SO_3K)_2$  in glän-

(1) Ann. Chem. Pharm. CLII, 248; Zeitsehr. Chem. 1870, 121. —  
(2) Jahresber. f. 1868, 466.

zenden weissen Krystallblättern ab. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, unlöslich in Weingeist. Kalilauge färbt es gelb; Bleisalze fällen es weifs.

Buchenholz-  
theerkreosot.

Das Buchenholztheerkreosot enthält, wie J. Marasse schon früher (1) angegeben hat, in dem bei 200 bis 203° siedenden Theil ein Gemenge von *Kresol* und *Guajacol*. Nach neueren Mittheilungen (2) gelang es Marasse, aus dem niedriger siedenden Theil des rheinischen Buchenholztheerkreosots auch *Phenol* im krystallisirten Zustand von dem Siedepunkt 184° abzuscheiden. Zum weiteren Beweis für die Gegenwart des Kresols und die Identität desselben mit dem Kresol des Steinkohlentheers führte Marasse das Holztheerkreosot vom Siedepunkt 200° durch Erhitzen mit Kalihydrat und Jodmethyl auf 150°, Schütteln des Products mit Kalilauge und Destillation in bei 174° siedenden Kresolmethyläther  $C_8H_{10}O$  über, welcher hierauf bei der Oxydation mit chroms. Kali Anisylsäure (3) (Schmelzpunkt 175°) gab. Gleichzeitig wurde in dem Guajacol 1 At. Wasserstoff durch Methyl ersetzt. Dieses Product, welches Marasse als *Methyläther des Brenzcatechins* bezeichnet, wurde als klare, leicht bewegliche Flüssigkeit, von dem Siedepunkt 205 bis 206° erhalten. Es ist auffallend, dafs der Eintritt von 1 At. Methyl in das Guajacol eine so kleine Erhöhung des Siedepunkts (um 5 bis 6°) hervorbringt.

Durch Erhitzen des bei 217 bis 220° siedenden Antheils des Kreosots mit Jodwasserstoffsäure von 125° Siedepunkt in offenen Gefäfsen erhielt Marasse neben Jodmethyl ein Gemenge von Kresol, Phlorol, Brenzcatechin und Homobrenzcatechin (letztern aus Guajacol und Kresol

(1) Jahresber. f. 1868, 458. — (2) Ann. Chem. Pharm. CLII, 59; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 71; Zeitschr. Chem. 1869, 348; Chem. Centr. 1870, 311; Bull. soc. chim. [2] XII, 410. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1867, 444.

durch Einwirkung der Jodwasserstoffsäure entstanden), <sup>Buchenholztheerkreosot.</sup> woraus durch wiederholte fractionirte Destillation reines Phlorol (Phlorylalkohol)  $C_8H_{10}O$  als farbloses, bei 219 bis 220° siedendes Oel isolirt werden konnte.

Marasse wies ferner nach, daß der von Gorup-Besanez als *Tetrachlorguajacon* bezeichnete Körper nicht, wie Letzterer (1) annimmt, aus dem Guajacon, sondern aus dem Kresol entsteht, und daß er als vierfach-gechlortes *Toluchinon* bezeichnet werden kann. Eben so ist nach Marasse das von v. Gorup-Besanez durch Oxydation aus Kreosot dargestellte *Phloron* (2) nicht, wie Dieser annimmt, ein Product des *Kreosols*, sondern es entsteht aus dem *Phlorol*.

A. v. Rad (3) hat, wesentlich wie früher Rommier <sup>Phloron.</sup> und Bouilhon (4), aus zwischen 190 bis 220° siedendem Steinkohlentheerkreosot *Phloron*  $C_8H_8O_2$  dargestellt, nach derselben Methode, nach welcher Er mit v. Gorup-Besanez (5) diesen Körper aus Buchenholztheerkreosot gewonnen hat. Bei der Darstellung ist es von Wichtigkeit, die Mischung von Kreosot und Schwefelsäure so lange stehen zu lassen, bis sie sich mit Wasser nicht mehr trübt, man erhält sonst bei der darauf folgenden Oxydation kein Phloron, sondern eine braune, nicht näher untersuchte Flüssigkeit. Das zur Darstellung von Phloron angewandte Material enthält, dem Siedepunkt nach zu schließen, Kresol und Xylylphenol. Um nun zu sehen, aus welchem der beiden Körper das Phloron gebildet wird, hat v. Rad gleiche Mengen von bei 198° siedendem Kresol und von einem bei 214° siedenden Destillationsproduct, das dem Siedepunkt nach Xylylphenol war, in gleicher Weise oxydirt. Das Kresol lieferte reichlich Phloron, das Xylylphenol

(1) Vgl. Jahresber. f. 1867, 687. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1868, 470. — (3) Ann. Chem. Pharm. CLI, 158; Zeitschr. Chem. 1869, 712; Bull. soc. chim. [2] XIII, 72. — (4) Jahresber. f. 1862, 322. — (5) Jahresber. f. 1868, 470.

**Phloron.** eine braune schmierige Masse neben sehr wenig Phloron. Durch trockene Destillation des Guajachärzes bereitetes Guajacol giebt bei der Oxydation einen dem Phloron sehr ähnlichen Körper. Ob dieser Phloron, oder das nächst höhere Homologe ist, läßt v. Rad dahingestellt. Das Phloron ist schwerer als Wasser und schmilzt erst über 100°. Seine wässerige Lösung färbt sich durch Stehenlassen am Licht und an der Luft braun. Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe; beim Erwärmen tritt Verkohlung ein. Die durch Alkalien in Phloronlösungen entstehende bräune Färbung verschwindet durch Säurezusatz. Zinnchlorür entfärbt die Phloronlösungen, Schwefelwasserstoff bringt eine Fällung in denselben hervor, Eisenchlorid färbt die Lösung dunkel. Leitet man über mäßig erwärmtes Phloron trockenes Chlorgas, bis keine Salzsäure mehr entweicht, so zerfließt es zu einer gelben Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten Krystalle absetzen. Wird das Product in heißem Alkohol gelöst, der überschüssige Alkohol auf dem Wasserbade verdunstet, so scheidet die concentrirte heiße Lösung beim Stehen in der Kälte ein Krystallgemenge ab, aus Nadeln und Blättchen bestehend. Beide Arten von Krystallen werden durch Behandlung mit starkem Alkohol, welcher die Nadeln zuerst löst, von einander getrennt, dann durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die Nadeln sind annähernd reines *Monochlorphloron*  $C_8H_7ClO_2$ , die Blättchen annähernd reines *Dichlorphloron*  $C_8H_6Cl_2O_2$ . *Monochlorphloron* schmilzt schon unter 100° zu einer braunen, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit, riecht eigenthümlich aromatisch, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Essigsäure. Wird die Lösung in schwachem Weingeist längere Zeit gekocht, so scheidet sich aus der braunen Flüssigkeit beim Erkalten ein brauner krystallinischer Körper ab, vielleicht braunes Chlorhydrophloron. Concentrirte Schwefelsäure löst Monochlorphloron mit dunkelgelber Farbe, salpetrigs. Kali bewirkt beim Erwärmen eine schön rothbraune Färbung. Die essigs. Lösung wird

durch Natronlauge grün, die weingeistige durch Natronlauge oder Ammoniak sofort braun. *Dichlorphloron* bildet hellgelbe, fettig anzufühlende Blättchen, löst sich sehr wenig in kaltem, leicht in heißem Alkohol, kochender Essigsäure und Aether, wird von concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe gelöst, bräunt sich in weingeistiger Lösung mit Natronlauge, Ammoniak und Eisenchlorid. Mit Salzsäure und chlors. Kali behandelt, liefert Phloron die nämlichen Producte, wie mit Chlor. Durch längeres Einleiten von schwefliger Säure in eine gesättigte wässrige Phloronlösung, in welcher noch Phloron suspendirt ist, bis die Anfangs eingetretene Bräunung wieder verschwunden ist, erhält man farblose Krystalle von *Hydrophloron*  $C_8H_{10}O_2$ . Das Filtrat scheidet, etwas eingedampft, beim Erkalten weißliche, in's Braune ziehende, zu Gruppen gelagerte Krystalle aus. Das Hydrophloron bildet, aus heißem Wasser krystallisirt, farblose, perlmutterglänzende Blättchen. Es sublimirt, indem es zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt, in glänzenden, der Benzoësäure ähnlichen Blättern. Von Wasser, namentlich warmem, Alkohol und Aether wird es schnell gelöst. Ammoniak färbt Hydrophloronlösung braun. Bei längerem Stehenlassen an der Luft und Erwärmen wird diese Farbe schön dunkelroth. Mit Natronlauge entsteht erst eine grüne, an der Luft rasch braun werdende Färbung. Beim Kochen mit Eisenchlorid und verdünnter Salpetersäure, eben so mit salpeters. Silberoxyd wird Phloron gebildet. Festes Kali bildet eine dunkelgrüne Masse. Eine Lösung von essigs. Kupferoxyd wird gelb gefärbt. Beim Kochen Abscheidung von Kupferoxydul und Geruch nach Phloron. Es löst sich in rauchender Schwefelsäure mit rother Farbe auf. Die mit Wasser verdünnte und mit kohlens. Baryt neutralisirte Lösung enthält ein in Wasser sehr lösliches, in absolutem Alkohol unlösliches Barytsalz. Seine wässrige Lösung färbt Eisenchlorid dunkelbraun und reducirt Silbersalze. Mit essigs. Bleioxyd entsteht eine weiße Fä-

Phloron.

lung. *Chlorhydrophloron*  $C_8H_5ClO_2$  wird dargestellt durch Kochen von Phloronkrystallen mit concentrirter Salzsäure und wiederholtes Umkrystallisiren der beim Erkalten anschliessenden braunweissen Krystalle aus heissem Wasser, welche alsdann in farblosen seidenglänzenden Nadeln erhalten werden. In Alkohol und Aether leicht löslich. Schmilzt zu einer braunen, beim Erkalten farblos krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung in farblosen glänzenden Blättchen, indem neben denselben violette Nadeln auftreten. Beim Erwärmen in Lösung mit salpeters. Silberoxyd, Silberabscheidung und Geruch nach gechlortem Phloron. Die Krystalle werden durch Eisenchlorid violett gefärbt und bilden mit Aetzkali eine grüne Masse. In seinen Lösungen entsteht mit Ammoniak und Alkalien sofort eine braune Farbe. Die wässrige Lösung scheidet beim Erwärmen mit einer essigs. Kupferoxydlösung Kupferoxydul ab. *Bichlorhydrophloron*  $C_8H_5Cl_2O_2$  entsteht, wenn zu in Wasser suspendirtem Bichlorphloron schweflige Säure geleitet wird. Die gefärbten Blättchen werden bei dem Erwärmen auf dem Wasserbade farblos. Beim Umkrystallisiren aus kochendem Wasser (worin sie leicht löslich sind) werden sie immer etwas braun gefärbt erhalten, farblos dagegen durch Auflösen in nicht zu heisser Essigsäure. Das Bichlorhydrophloron sublimirt unter theilweiser Zersetzung, indem dunkelbraune Nadeln auftreten, in zarten farblosen Nadeln, welche auf Platinblech erhitzt mit grün gesäumter Flamme verbrennen. In Aether leicht löslich, eben so in Alkohol und concentrirter Essigsäure, wenig in kaltem Wasser. In Kalilauge Anfangs mit grüner, sodann mit braunrother Farbe löslich. Die alkoholische Lösung bräunt sich mit Ammoniak. Auf Zusatz von Salzsäure entsteht ein flockiger violetter Niederschlag. In kalter Schwefelsäure ist es unlöslich, beim Erwärmen Lösung mit tief brauner Farbe. Mit salpeters. Silberoxyd entstehen Silberspiegel. Eisenchlorid bewirkt sofort einen violetten flockigen Niederschlag von einer

wahrscheinlich dem violetten Bichlorhydrochinon analogen Verbindung. Bei der Behandlung mit chlors. Kali und Salzsäure bilden sich gelbe Krystallblättchen. Eine Bichlorhydrophloronlösung mit essigs. Kupferoxyd erwärmt, bewirkt eine reichliche Ausscheidung von Kupferoxydul. Aus dem Umstande, daß aus Phloron kein höher gechlortes Product als Bichlorphloron erhalten wird, zieht v. Rad den Schluß, daß das Phloron nicht äthylirtes, sondern dimethylirtes Chinon sei.

*Zimmtalkohol* vereinigt sich, nach Grimaux (1), direct mit 2 At. *Brom* und giebt damit eine in langen Nadeln krystallisirende, bei 149° schmelzende Verbindung. Zimmtalkohol und Brom.

A. Ladenburg (2) berichtet über einige Derivate des *Anethols*, dessen Formel  $C_6H_4 \begin{Bmatrix} \Theta CH_3 \\ C_6H_5 \end{Bmatrix}$  Er früher (3) entwickelt hatte. Anethol. Durch längeres Erhitzen von gereinigtem Anisöl mit frisch geschmolzenem Kalihydrat, Auflösen des Rückstandes in Wasser und Uebersättigen der Lösung mit Säuren in der Kälte, wurde ein als *Anol* bezeichneter Körper in gelben Flocken erhalten, der aus heißem Wasser umkrystallisirt weißse glänzende Blättchen bildete. Die Analyse ergab Zahlen, welche den von der Formel  $C_9H_{10}\Theta$  verlangten sehr nahe sind. Es schmilzt bei 92°,5 und siedet gegen 250°. Es löst sich in Alkohol, Aether und Chloroform, woraus es nicht mehr krystallinisch erhalten wird. Gegen Kali verhält es sich wie die Phenole im Allgemeinen.

Durch Einwirkung von Phosphorchlorid geht das Anethol in *Chloranethol*  $C_{10}H_{11}Cl\Theta$  über. Dieses ist bei gewöhnlicher Temperatur eine gelbliche, in der Kälte erstarrende Flüssigkeit, die bei 257° unter theilweiser Zersetzung siedet. Spec. Gew. 1,115 bei 0°. Durch Erhitzen

(1) Bull. soc. chim. [2] XI, 275; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 124. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 371; Zeitschr. Chem. 1869, 575; Bull. soc. chim. [2] XIII, 271. — (3) Jahresber. f. 1866, 617.

**Anethol.** mit Kalihydrat geht es, indem HCl austritt, in ein Oel von der Zusammensetzung  $C_{10}H_{10}O$  über, welches zwischen 240 und 242° siedet. Das Chloranethol wirkt erst bei 250° und unvollständig auf essigs. Silber ein; es wurde etwas Anissäure dabei erhalten.

In Aether gelöstes Anethol nimmt Brom ohne merkliche Entwicklung von Bromwasserstoff auf. Beim Verdunsten wurden hübsche Nadeln, die bei 75° schmolzen, erhalten, deren Bromgehalt auf die Formel  $C_{10}H_{12}Br_2O$  schliessen läßt.

Die Einwirkung von Natriumamalgam ergab kein bestimmtes Resultat.

**Derivate des Thymols.**

A. Engelhardt und P. Latschinoff (1) haben verschiedene Derivate des Thymols beschrieben. *Methylthymol*  $C_{10}H_{13}O(CH_3)$  erhält man durch Kochen einer alkoholischen Lösung äquivalenter Mengen Thymol und Kalihydrat mit überschüssigem Jodmethyl. Die Reaction verläuft glatt nach der Gleichung  $C_{10}H_{13}O(H) + KO + CH_3J = C_{10}H_{13}O(CH_3) + H_2O + KJ$ . Es scheidet sich Jodkalium aus, während Methylthymol in Lösung bleibt, welches durch Wasser ausgefällt, mit Kalilauge behandelt und rectificirt wird. Es ist eine bei 205° siedende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche ölarartige Flüssigkeit von aromatischem Geruch und brennendem Geschmack. Spec. Gew. bei 18° = 0,941. *Aethylthymol*  $C_{10}H_{13}O(C_2H_5)$ , zuerst von Jungfleisch (2) durch Erhitzen des Thymolnatriums mit Jodäthyl erhalten, wurde von Engelhardt und Latschinoff analog dem bei Methylthymol beschriebenen Verfahren dargestellt. *Amylthymol*  $C_{10}H_{13}O(C_5H_{11})$  wird eben so in analoger Weise erhalten und bildet sich auch beim Erhitzen von Thymol-

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 48; Chem. Centr. 1869, 833; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 510; Bull. soc. chim. [2] XII, 148; Journ. d. russ. chem. Ges. 1869, 12. — (2) Jahresber. f. 1865, 560.



natrium mit Jodamyl. Es ist eine in Wasser unlösliche, <sup>Derivate des Thymols.</sup> bei 238 bis 243° unter theilweiser Zersetzung siedende ölarartige Flüssigkeit. Engelhardt und Latschinoff haben auch versucht den alkoholischen Wasserstoff des Thymols durch zwei- und dreiatomige Radicale zu ersetzen. Erwärmt man 2 Mol. Thymol mit 2 Mol. Kalihydrat und 1 Mol. Chlorcumol  $C_{10}H_{12}Cl_2$  (durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Cuminaldehyd erhalten), so scheidet sich Chlorkalium aus und die alkoholische Lösung, mit Wasser versetzt, liefert ein in Kalihydrat unlösliches Oel, welches nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Diese ist *Cumolthymol*  $(C_{10}H_{13}\Theta)_2(C_{10}H_{12})$ , welches in rhombischen Tafeln krystallisirt. Schmelzpunkt 157°. Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von 3 Mol. Thymol mit 3 Mol. Kalihydrat und 1 Mol. Chloroform ( $CHCl_3$ ) wird auch Chlorkalium gebildet. Aus der alkoholischen, von dem Chlorkalium abfiltrirten Lösung fällt durch Wasser ein braunes Oel nieder. Wenn man Benzotrichlorid  $C_7H_5Cl_3$  unter denselben Umständen mit Thymol und Kalihydrat zusammenbringt, so bemerkt man ganz analoge Erscheinungen. Das dabei durch Wasser ausgeschiedene braune Oel wird beim Erwärmen mit Schwefelsäure in Benzoësäure und  $\alpha$ -Thymolsulfosäure zerlegt. *Benzoylthymol*  $C_{10}H_{13}\Theta(C_7H_5\Theta)$  bildet sich unter Entwicklung von Salzsäure beim Erwärmen des Thymols mit Chlorbenzoyl ( $C_7H_5\Theta.Cl$ ). Nach der Behandlung des Rohproductes mit einer warmen Lösung von kohlens. Natron und kalter Kalilauge erhält man das Benzoylthymol als ein in der Kältemischung nicht erstarrendes, ohne Zersetzung destillirbares Oel. Beim längeren Aufbewahren erstarrt dieses zu einer krystallinischen Masse, welche schon bei der Wärme der Hand schmilzt. Es löst sich leicht in Aether. Beim Erwärmen mit gewöhnlicher Schwefelsäure wird das Benzoylthymol in Benzoësäure und  $\alpha$ -Thymolsulfosäure zerlegt. Wenn man Thymol mit Phosphoroxy-

Derivate des Thymols. chlorid erhitzt, so entwickelt sich Salzsäure und es entsteht *phosphors. Thymol* nach der Gleichung :



Das bei dieser Reaction erhaltene Product wurde mit Kalilauge behandelt, in Aether aufgelöst, mit Chlorcalcium getrocknet und das nach dem Verdampfen zurückgebliebene Oel bis 200° erhitzt, wobei ein bräunliches Oel erhalten wurde, welches nach längerem Stehen zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Dasselbe Product neben einer kleinen Menge einer über 230° siedenden Flüssigkeit bildet sich bei Anwendung von 4 Mol. Thymol auf 1 Mol. Phosphorchlorid. Das phosphors. Thymol ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol. Beim Verdunsten seiner Lösung in absolutem Alkohol scheidet es sich in grossen durchscheinenden Prismen mit Fettglanz aus. Aus ätherischer Lösung krystallisirt es in platten Nadeln und schmilzt bei 59°.

Thymolsulfosäuren.

A. Engelhardt und P. Latschinoff haben die Einwirkung der Schwefelsäure auf Thymol, welche früher Lallemand (1) schon studirte, von Neuem untersucht und dabei drei verschiedene Thymolsulfosäuren ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) erhalten, ebenso eine Thymoldisulfosäure. Man erhält  $\alpha$ -Thymolsulfosäure ganz rein, wenn man das erste Chloranhydrid der Schwefelsäure  $SO_3HCl$  auf Thymol nach und nach einwirken läßt. Es entweicht Salzsäure und beim Erkalten scheidet sich eine krystallinische Masse von  $\alpha$ -Thymolsulfosäure aus.  $\alpha$ -Thymolsulfosäure ist weiter das Hauptproduct der Reaction der gewöhnlichen Schwefelsäure auf Thymol bei niedriger Temperatur. Man bringt 60 Grm. Thymol mit 40 Grm. gewöhnlicher Schwefelsäure zusammen und läßt es an einem warmen Orte (ungefähr 50°) stehen. Die nach einiger Zeit sich bildende krystallinische Masse wird

(1) Jahresber. f. 1856, 617.

in Wasser aufgelöst, die Lösung von dem ausgeschiedenen un- <sup>Thymolsulfo-</sup> zersetzten Thymol abfiltrirt, mit Aether geschüttelt und <sup>säuren.</sup> mit kohlen. Baryt neutralisirt. Beim Eindampfen dieser Lösung scheidet sich das Barytsalz der  $\alpha$ -Thymolsulfosäure in schönen Krystallen ab. Aus den letzten Mutterlaugen scheiden sich neben den Krystallen des  $\alpha$ -Salzes noch von diesen verschiedene, aus Blättchen bestehende Krystalle ab. Diese letzte Krystallisation nebst der Mutterlauge wurde in Kalisalz verwandelt, worauf beim Einengen der wässerigen Lösung eine Krystallisation der in Wasser schwer löslichen Blättchen des Kalisalzes der  $\beta$ -Thymolsulfosäure erhalten wurde. Die Mutterlauge wurde bis zur Trockene eingedampft und die trockene Masse in kochendem 90 procent. Alkohol aufgelöst. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung krystallisirte zuerst in Nadeln das in Alkohol schwer lösliche Kalisalz der Thymoldisulfosäure aus. Die Mutterlauge von diesen Nadeln lieferte beim Eindampfen das leicht lösliche Kalisalz der  $\alpha$ -Thymolsulfosäure. Die Salze der  $\beta$ -Thymolsulfosäure und Thymoldisulfosäure wurden in kaum zur Analyse ausreichenden Mengen gefunden. Das  $\alpha$ -thymolsulfos. Kali  $C_{10}H_{12}(KSO_3)\Theta H + 2\frac{1}{2}H_2\Theta$  ist sehr leicht löslich in Wasser und krystallisirt in schönen durchsichtigen rhombischen Tafeln oder grossen Prismen. Es löst sich auch leicht in kochendem 90 procent. Alkohol und krystallisirt daraus beim Erkalten in grossen rhombischen Tafeln. Die Krystalle verwittern bald an der Luft.  $\alpha$ -Thymolsulfos. Baryt  $C_{10}H_{12}(BaSO_3)\Theta H + 2H_2\Theta$  ist leicht löslich in kochendem Wasser. Er krystallisirt daraus beim Erkalten in schönen durchsichtigen platten Prismen und zersetzt sich beim Erwärmen auf  $100^\circ$ .  $\alpha$ -Thymolsulfos. Blei  $C_{10}H_{12}(PbSO_3)\Theta H + 2H_2\Theta$  ist sehr leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in sternförmig vereinigten Nadeln. Es löst sich leicht in kochendem 90 procent. Alkohol; beim Erkalten geseht die alkoholische Lösung zu einer Masse feiner seideglänzender Nadeln. Das Salz zersetzt sich bei  $110^\circ$ .  $\alpha$ -Thymolsulfos. Kupfer

Thymolsulfosäuren.

scheidet sich aus alkoholischen Lösungen in undeutlichen Krystallkrusten aus. Die Salze der  $\alpha$ -Thymolsulfosäure werden durch Eisenchlorid schön dunkelviolettfärbt.  $\beta$ -Thymolsulfos. *Kali*  $C_{10}H_{12}(KSO_3)\Theta H + H_2\Theta$  löst sich sehr schwer in kaltem Wasser, etwas leichter in kochendem. Aus letzterer Lösung krystallisirt es beim Erkalten in dünnen Blättchen. Das Salz zersetzt sich beim Erwärmen über  $115^\circ$ . Eine Lösung desselben färbt sich mit Eisenchlorid schön violettblau.  $\gamma$ -Thymolsulfosäure wurde neben Thymoldisulfosäure erhalten beim Behandeln von 20 Grm. Thymol mit 80 Grm. einer Mischung von gewöhnlicher, mit stark rauchender Schwefelsäure. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade entwickelte sich schweflige Säure. Die beiden entstehenden Säuren wurden mit kohlen. Baryt neutralisirt und nachdem eine erste Krystallisation des  $\gamma$ -thymolsulfos. Baryts entfernt war, der Rest in Kalisalze verwandelt, die Lösung derselben alsdann zur Trockene eingedampft und die trockene Masse in kochendem Alkohol aufgelöst. Beim Erkalten der Lösung schieden sich in kaltem Alkohol schwer lösliche Nadeln des thymoldisulfos. Kali's ab. Aus der Mutterlauge wurden beim Eindampfen körnige Massen des  $\gamma$ -thymolsulfos. Kali's erhalten.  $\gamma$ -Thymolsulfos. *Baryt*  $C_{10}H_{12}(BaSO_3)\Theta H + 1\frac{1}{2}H_2\Theta$  ist leichter löslich in Wasser als das entsprechende Salz der  $\alpha$ -Thymolsulfosäure und krystallisirt daraus in büschelförmig vereinigten Nadeln. Es zersetzt sich nicht unter  $120^\circ$ .  $\gamma$ -Thymolsulfos. *Kali*  $C_{10}H_{12}(KSO_3)\Theta H + H_2\Theta$  ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Es schießt aus letzterer Lösung in körnigen Massen an und zersetzt sich nicht bei  $135^\circ$ . Thymoldisulfos. *Kali*  $C_{10}H_{11}(KSO_3)_2\Theta H + 1\frac{1}{2}H_2\Theta$  ist sehr leicht löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in kochendem. Beim Erkalten einer kochenden alkoholischen Lösung krystallisirt es in langen feinen glänzenden Nadeln, welche an der Luft sogleich in ein weißes Pulver zerfallen. Erwärmt man Thymol mit Schwefelsäure auf  $240^\circ$ , so bildet sich unter Entwicklung von schwefliger Säure

eine leicht lösliche Sulfosäure, deren Barytsalz unkristalli-<sup>Thymolsulfosäuren.</sup> sirbar und in Wasser sehr leicht löslich ist. Dasselbe wird aus der wässerigen Lösung durch Alkohol als amorpher Niederschlag ausgefällt (welcher 34,31 pC. Baryum, 21,70 pC. Kohlenstoff und 2,24 pC. Wasserstoff enthält). Lallemand hat bei derselben Reaction ein lösliches Barytsalz erhalten, dessen Lösung beim Eindampfen zu einer gummiartigen Masse erstarrt. Er giebt demselben bei 120° getrocknet die Formel  $C_{10}H_{11}(BaSO_3)OH$ . — Erwärmt man *Methylthymol* mit gewöhnlicher Schwefelsäure auf dem Wasserbade bis zur Entwicklung der schwefligen Säure, löst die erhaltene dicke Flüssigkeit mit Wasser auf und neutralisirt mit kohlens. Baryt, so scheiden sich beim Eindampfen der Lösung kleine warzenförmige Krystalle des methylthymolsulfos. Baryts ab. Die von diesem Salze abfiltrirte Mutterlange enthält noch ein anderes Salz, welches selbst beim Eindampfen der Lösung bis zur Syrupdicke nicht krystallisirt. Methylthymolsulfos. Baryt  $C_{10}H_{12}(BaSO_3)O(C_2H_5) + 1\frac{1}{2} H_2O$  ist sehr leicht löslich in kochendem Wasser, etwas schwerer in kaltem. — *Aethylthymol* löst sich in gewöhnlicher Schwefelsäure unter Bildung von *Aethylthymolsulfosäure* auf. Erwärmt man auf dem Wasserbade eine alkoholische Lösung von 1 Mol.  $\alpha$ -thymolsulfos. Kali und 1 Mol. Kalihydrat mit überschüssigem Jodäthyl, so scheidet sich Jodkalium aus und man erhält das  $\alpha$ -äthylthymolsulfos. Kali nach der Gleichung :

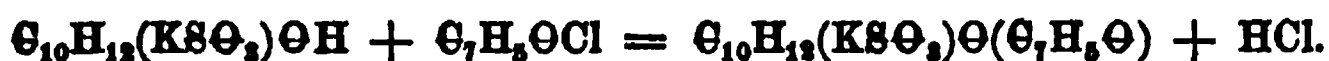


Nach längerem Erwärmen des Gemisches wurde die Lösung bis zur Trockene eingedampft und die trockene Masse aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Beim Erkalten scheidet sich das in kaltem Wasser sehr schwer lösliche  $\alpha$ -äthylthymolsulfos. Kali  $C_{10}H_{12}(KSO_3)O(C_2H_5)$  in schönen dünnen Tafeln aus. Es zersetzt sich nicht bei 140°.  $\alpha$ -Aethylthymolsulfos. Baryt  $C_{10}H_{12}(BaSO_3)O(C_2H_5) + 1\frac{1}{2} H_2O$  fällt beim Zusammenbringen einer Lösung des

Thymolsulfo-  
säuren.

Kalisalzes mit Chlorbaryum nieder. Er ist leichter löslich in kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in schönen dünnen Blättchen. Beim Vermischen einer Lösung des Kalisalzes mit essigs. Bleioxyd scheidet sich das Bleisalz der Sulfosäure als krystallinischer Niederschlag ab, der, in heißem Wasser gelöst, beim Erkalten in schönen platten Nadeln auskrystallisirt. Das Magnesiasalz wird in analoger Weise als krystallinischer Niederschlag erhalten, der in heißem Wasser löslich ist und beim Erkalten in Blättchen auskrystallisirt. Beim Erwärmen von Aethylthymol mit gewöhnlicher Schwefelsäure bildete sich ein Product, welches mit kchlens. Baryt neutralisirt zwei Barytsalze liefert; das eine in kaltem Wasser schwer lösliche schied sich beim Eindampfen zuerst ab und krystallisirte beim Erkalten der kochenden Lösung in dünnen Tafeln, dem  $\alpha$ -äthylthymolsulfos. Baryt sehr ähnlich. Das leicht lösliche Salz wurde nicht näher untersucht, eine Barytbestimmung zeigte aber, daß dieses Salz nicht isomer dem schwer löslichen ist.  $\gamma$ -Aethylthymolsulfos. Kali wird in analoger Weise erhalten wie bei dem  $\alpha$ -äthylthymolsulfos. Kali angegeben ist. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, löst sich leichter in kochendem und krystallisirt beim Erkalten der letzteren Lösung in platten Nadeln. Es ist sehr ähnlich dem  $\alpha$ -äthylthymolsulfos. Kali und hat dieselbe Zusammensetzung  $C_{10}H_{12}(KSO_3)\Theta(C_2H_5)$ . Chlorbaryum bringt in einer Lösung dieses Salzes einen weißen krystallinischen Niederschlag des Barytsalzes  $C_{10}H_{12}(BaSO_3)\Theta(C_2H_5) + 1\frac{1}{2}H_2O$  hervor. Derselbe löst sich in kochendem Wasser auf und scheidet sich beim Erkalten in sechsseitigen Tafeln aus. Essigs. Bleioxyd erzeugt in einer Lösung des Kalisalzes einen weißen Niederschlag, der in kochendem Wasser löslich ist und beim Erkalten der Lösung in schönen Nadeln anschießt. Alle Salze der  $\gamma$ -Aethylthymolsulfosäure sind den entsprechenden Salzen der  $\alpha$ -Aethylthymolsulfosäure sehr ähnlich. Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung des thymoldisulfos.

Kali's mit Kalihydrat und Jodäthyl wird kein äthyl-<sup>Thymolsulfosäuren.</sup>thymoldisulfos. Kali gebildet. — *α-Amylthymolsulfos. Kali*  $C_{10}H_{12}(KSO_3)\Theta(C_5H_{11})$ , ganz in der nämlichen Weise dargestellt, wie *α-äthylthymolsulfos. Kali*, ist schwer löslich in kaltem Wasser und löst sich leichter in kochendem. Beim Erkalten einer kochenden wässerigen Lösung scheiden sich feine Nadeln aus. *α-Amylthymolsulfos. Baryt*  $C_{10}H_{12}(BaSO_3)\Theta(C_5H_{11}) + 1\frac{1}{2}H_2O$  fällt als weißer Niederschlag bei Zusatz von Chlorbaryum zur Lösung des vorhergehenden Salzes nieder. Er löst sich sehr schwer in kaltem Wasser, leichter in kochendem und krystallisirt daraus beim Erkalten in platten Nadeln. Essigs. Bleioxyd bringt in einer Lösung des Kalisalzes einen weißen Niederschlag des Bleisalzes hervor. Der Niederschlag löst sich in kochendem Wasser und beim Erkalten krystallisirt das Bleisalz in glänzenden Blättchen aus. Chlormagnesium liefert in gleicher Weise einen weißen Niederschlag. Dieser löst sich in kochendem Wasser und beim Erkalten krystallisirt das Magnesiumsalz in glänzenden Blättchen aus. Wird Amylthymol mit Schwefelsäure erwärmt, so entsteht ein Product, welches mit kohlen. Baryt neutralisirt beim Eindampfen Krystalle eines schwer löslichen Barytsalzes  $C_{10}H_{12}(BaSO_3)\Theta(C_5H_{11}) + 1\frac{1}{2}H_2O$  liefert, welches nicht von dem *α-amylthymolsulfos. Baryt* zu unterscheiden ist. Die von diesen Krystallen abfiltrirte Mutterlauge liefert noch ein leicht lösliches, schlecht krystallisirendes Salz, das (nach einer Barytbestimmung) dieselbe Zusammensetzung wie das schwer lösliche Salz besitzt. *α-Benzoylthymolsulfos. Kali*  $C_{10}H_{12}(KSO_3)\Theta(C_7H_5O) + 2H_2O$  erhält man beim Erhitzen des *α-thymolsulfos. Kali's* (trocken) mit einem Ueberschuss von Benzoylchlorid auf 125°, nach der Gleichung :



Unter Entwicklung von Salzsäure bildet sich dabei eine trockene weiße Masse, die nach der Behandlung mit



Thymolsulfosäuren.

Aether in kochendem Wasser aufgelöst wird. Beim Erkalten scheidet sich das obige Salz in schönen glänzenden platten Nadeln aus. Die wässrige Lösung des Kalisalzes wird gefällt durch Chlorbaryum, Chlorcalcium, Chlormagnesium, essigs. Bleioxyd, salpeters. Silberoxyd. *α-Benzoylthymolsulfos.* *Baryt*  $C_{10}H_{12}(BaSO_3)O(C_7H_5O) + 2\frac{1}{2}H_2O$  krystallisirt beim Erkalten einer kochenden wässrigen Lösung in platten Nadeln. Das *Kalksalz*  $C_{10}H_{12}(CaSO_3)O(C_7H_5O) + 2H_2O$  krystallisirt aus einer kochenden wässrigen Lösung in kleinen Tafeln. Das *Bleisalz*  $C_{10}H_{12}(PbSO_3)O(C_7H_5O) + 2\frac{1}{2}H_2O$  krystallisirt unter diesen Umständen in platten Nadeln aus. Das *Magnesiumsalz* ist selbst in kochendem Wasser sehr schwer löslich. Das *Silbersalz* krystallisirt beim Erkalten einer kochenden wässrigen Lösung in glänzenden Nadeln aus. Beim Erhitzen des trockenen *γ-thymolsulfos.* Kali's mit Chlorbenzoyl entwickelt sich Salzsäure und man erhält *γ-benzoylthymolsulfos.* *Kali*  $C_{10}H_{12}(KSO_3)O(C_7H_5O) + 3H_2O$ , welches schwer löslich in kaltem, leichter in kochendem Wasser löslich ist und in den, dem *α-benzoylthymolsulfos.* Kali sehr ähnlichen, platten Nadeln krystallisirt.

Cymol und Thymol.

H. Müller (1) fand, daß das Oel aus *Ptychotis Ajowan* mit Thymianöl bis auf den Geruch identisch ist. Beide bestehen aus Thymen, Cymol und Thymol. Thymol und Cymol sind in beiden identisch. Die Angabe, daß das *Ptychotis-Thymol* in Alkalien unlöslich sei, ist unrichtig, denn Müller hat auf diese Weise das Thymol aus dem rohen *Ptychotisöl* abgeschieden. Reines Cymol verbindet sich, entgegen den Angaben, mit gewöhnlicher englischer Schwefelsäure bei einer Temperatur von 90 bis 100° sehr leicht. Beim vorsichtigen Erhitzen des cymolschwefels.

Cymophenol.

Natrons mit caustischem Natron bildet sich *Cymophenol*,

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 130; Zeitschr. Chem. 1869, 284; Bull. soc. chim. [2] XII, 315; Chem. Centr. 1869, 581.



ein dickes Oel, von aromatischem, an Juchtenleder erinnerndem Geruch, welches auf Wasser schwimmt und im Uebrigen die Eigenschaften der Phenole besitzt. In der nämlichen Weise hat Müller auch das *Cumophenol* aus Cuminum - Cumol dargestellt, welches dem Cymophenol sehr ähnlich ist. Cumophenol.

L. Darmstädter und H. Wichelhaus (1) haben Abkömmlinge des Naphtalins beschrieben, welche theils direct von dem Naphtol sich ableiten und aus dem letzteren dargestellt wurden, ferner ebenso solche Abkömmlinge, die durch Veränderung zweier Wasserstoffatome im Naphtalin entstanden sind. Zur Darstellung dieser letzteren haben wesentlich Monobromsulfosäuren des Naphtalins, nach verschiedenen Methoden dargestellt, sowie in einzelnen Fällen Bisulfosäure gedient. *Binitronaphtol*  $C_{10}H_5(NO_2)_2 \cdot OH$  entsteht, wenn eine Lösung der  $\alpha$ -Naphtolsulfosäure in Salpetersäure eingetragen wird, wobei man durch gelindes Erwärmen den Proceß zweckmäßig beschleunigt und das Product compacter erhält. Es bildet schwefelgelbe glänzende Krystalle, schmilzt bei  $138^\circ$  und ist identisch mit dem früher von Martius (2) aus Naphtylamin erhaltenen Product. Die Analyse des Kalksalzes  $(C_{10}H_5(NO_2)_2O)_2Ca + 6H_2O$  bestätigte die von Martius gegebene Formel. Naphtol läßt bei diesem Processe nur zwei Nitrogruppen eintreten, während das Phenol bei derselben Reaction nur Pikrinsäure liefert.  $\beta$ -Naphtolsulfosäure scheint diese Umwandlung nicht einzugehen, welche Unfähigkeit sich bei der Behandlung des  $\beta$ -Naphtols mit chlors. Kali und Salzsäure in ähnlicher Weise wiederfindet. Aus  $\alpha$ -Naphtol erhält man bei dieser Behandlung gelbe Krystalle von *Bichlornaphtochinon* [nach Gräbe (3)]. Naphtalin-  
derivate.

(1) Ann. Chem. Pharm. CLII, 298; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1868, 274; 1869, 356; Zeitschr. Chem. 1869, 253, 570; Chem. Centr. 1869, 1028, 1030; Bull. soc. chim. [2] XII, 312. — (2) Jahresber. f. 1867, 720. — (3) Jahresber. f. 1868, 472.

Naphtalin-  
derivate.

Bei der Darstellung des *Dinitronaphtalins* nach der Troost'schen (1) Methode entstehen stets isomere Producte. Eine neue Modification des Dinitronaphtalins wird durch Umkrystallisiren aus Chloroform aus dem Alkoholauszug des Rohproductes gewonnen. Das so dargestellte *Dinitronaphtalin* bildet grofse rhombische Tafeln von glänzend gelber Farbe, mit den Flächen  $\infty P; \infty \bar{P} \infty; OP$  und den Prismenwinkeln  $137^\circ$  und  $43^\circ$ , die eine eigenthümliche Streifung, den Prismenflächen parallel gehend, zeigen. Es ist unlöslich in Wasser, verdünnter Salpetersäure, Benzol, sehr wenig löslich in heifsem Aether und Schwefelkohlenstoff, dagegen löslich in heifsem Alkohol und Chloroform. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $170^\circ$ , sein Erstarrungspunkt bei  $157$  bis  $156^\circ$ . Es hat ähnliche Eigenschaften wie die bereits bekannte Modification; es verpufft beim Erhitzen unter Verkohlung der ganzen Masse und löst sich in alkoholischem Kali mit rother Farbe.

Darmstädter und Wichelhaus beschreiben ferner die nach der Methode von Otto und Möries (2), sowie schon von Laurent (3) dargestellte *Monobromnaphtalinsulfosäure*, als eine in breiten platten Nadeln krystallisirende Verbindung, sehr leicht in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether löslich. Schmelzpunkt beobachtet  $138$  bis  $139^\circ$ . Durch Einwirkung von Brom auf  $\alpha$ -*Naphtalinsulfosäure* erhält man zwei Modificationen von *Bibromnaphtalin*, welche sich als Krystallkuchen abscheiden, während *Brom- $\alpha$ -Naphtalinsulfosäure* in Lösung bleibt. Die *Bibromide* sind nicht identisch mit den von Glaser (4) beschriebenen. Sie lassen sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol von einander trennen. Das in *Alkohol* schwer lösliche hat den Schmelzpunkt  $126$  bis  $127^\circ$ . Aus der Mutterlauge erhält man schön glänzende farblose Nadeln, deren

(1) Jahresber. f. 1861, 644. — (2) Jahresber. f. 1867, 718. —  
(3) Jahresber. f. 1849, 441. — (4) Jahresber. f. 1865, 562.

Schmelzpunkt bei 76 bis 77° beobachtet wurde. Sie destilliren unzersetzt bei einer Temperatur, welche mit dem Quecksilberthermometer nicht meßbar ist. Die *gebromte  $\alpha$ -Naphthalinsulfosäure* stellt einen stets dunkel gefärbten Syrup dar, der nur sehr allmählig unter der Luftpumpe krystallinisch erstarrt und dann den Schmelzpunkt 104° zeigt. Sie ist löslich in Wasser und Alkohol, kaum löslich in Aether. Ihr *Kalisalz* ist in heißem Wasser und Alkohol leicht löslich, bildet schwach gelb gefärbte, sternförmig gruppirte Spieße und enthält kein Krystallwasser. Das *Blei-* und *Barytsalz* sind schwer lösliche, schwach gelb gefärbte Niederschläge. Die *gebromte  $\beta$ -Naphthalinsulfosäure* entsteht weit leichter als die  $\alpha$ -Verbindung, in Folge der größeren Beständigkeit der Sulfogruppe der  $\beta$ -Naphthalinsulfosäure. Sie ist eine mikroskopisch krystallinische Masse, die bei 62° schmilzt, von Wasser und Alkohol leicht aufgenommen wird und sich namentlich durch ihre Löslichkeit in Aether, welche sogar zum Entziehen aus wässriger Lösung benutzt werden kann, von der  $\alpha$ -Modification unterscheidet. Das Baryt-, Kalk- und Bleisalz sind schwer lösliche Niederschläge.

Naphthalin-  
derivate.

Darmstädter und Wichelhaus haben das *Naphthobioxyl*  $C_{10}H_8(OH)_2$  wie Dusart (1) aus Bisulfonaphthalinsäure dargestellt und beschreiben es als einen in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslichen, in Nadeln krystallisirenden Körper, der durch das Licht verändert wird. Die Lösungen fluoresciren und zeigen dabei die Farben Blaugrün bis Braun.

Darmstädter und Wichelhaus beschreiben das *Bicyannaphthalin* (vgl. dies. Ber. S. 483) aus *gebromter  $\alpha$ -Naphthalinsulfosäure*, durch Destillation mit Cyankalium dargestellt, als eine in kleinen, gelblich gefärbten Nadeln krystallirende Substanz, die leicht löslich ist in Alkohol

(1) Jahresber. f. 1867, 719.

Naphthalin-  
derivate.

und den Schmelzpunkt  $236^{\circ}$  hat, während das aus gebromter  $\beta$ -Säure erhaltene Product schon bei  $170^{\circ}$  schmilzt, ebenfalls leicht löslich ist in Alkohol und kleine Nadeln bildet. Das *Bicyannaphthalin* aus Bisulfosäure unterscheidet sich wesentlich von den beiden obigen. Die im äußeren Ansehen sehr ähnlichen gelben Nadeln schmelzen bei  $262^{\circ}$  und sind schwer löslich in Alkohol. Als viertes Isomeres reiht sich hieran das *Bicyannaphthalin* aus *Monobromnaphthalinsulfosäure*, welches dünne, lange, schwach gelb gefärbte Nadeln bildet, die schwer löslich sind in Aether und Alkohol und den Schmelzpunkt  $204^{\circ}$  zeigen. Die Lösungen der Cyanüre fluoresciren sämmtlich gelb-grün. Aus dem zuletzt erwähnten wurde die *Bicarbonaphthalinsäure*  $C_{10}H_6(C\Theta_2H)_2$  durch Kochen mit Kalilauge und Fällen mit Salzsäure dargestellt. Sie bildet in reinem Zustande nur unter dem Mikroscope erkennbare, kaum gefärbte Nadeln und schmilzt nicht bei Temperaturen bis zu  $240^{\circ}$ . Selbst in kochendem Wasser ist sie kaum löslich, leichter in Weingeist.

Das *Barytsalz*  $C_{10}H_6 \begin{matrix} \Theta\Theta\Theta \\ \Theta\Theta\Theta \end{matrix} \} Ba + 2 H_2\Theta$  bildet kleine körnige Krystalle, die sehr leicht in Wasser löslich sind. Die Lösung desselben wird durch Eisenchlorid als hellgelbes, in heißem Wasser kaum lösliches Eisensalz ausgefällt. Das in gleicher Weise ausgeschiedene Kupfersalz besteht aus Aggregaten von grünen Nadeln; das Blei- und das Silbersalz sind schwer lösliche Niederschläge.

Dinitro-  
naphthalin.

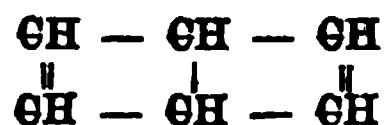
A. de Aguiar (1) bestätigt die Resultate von Darmstädter und Wichelhaus über die Existenz der beiden isomeren Dinitronaphthaline. Den Schmelzpunkt der neuen Modification fand Er bei  $167^{\circ}$ . Durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure erhielt er ein von dem früher untersuchten Trinitronaphthalin (2) verschiedenes Product.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 220; Chem. Centr. 1869, 1029. — (2) Jahresber. f. 1865, 564.

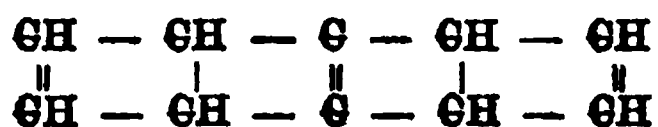
H. Wichelhaus (1) stellt auf Grund der Arbeiten von L. Schaeffer, sowie der gemeinsam mit Darmstaedter veröffentlichten Arbeiten für die Naphtalinderivate Strukturformeln auf.

Constitution  
der Naphta-  
linderivate.

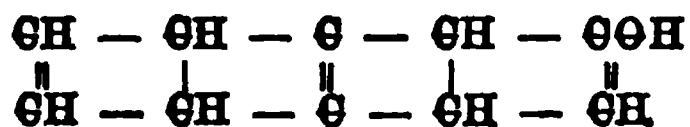
Giebt man dem Benzol die Strukturformel :



und dem entsprechend dem Naphtalin die Strukturformel :

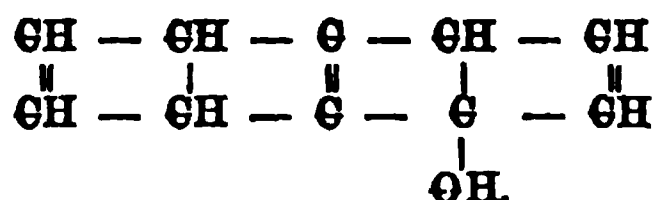


so haben in letzterem nur die vier äussersten Gruppen CH eine analoge Stellung wie in dem Benzol; jede derselben ist nach der einen Seite hin mit *einer* Affinität, nach der anderen Seite hin mit *zwei* Affinitäten an die nächst liegende Gruppe CH gekettet. Die Wasserstoffatome dieser vier äussersten Gruppen CH werden sich den Benzolwasserstoffen ähnlich verhalten, diejenigen der vier inneren Gruppen CH werden davon verschieden sein. Die Umwandlungen des *α-Naphtols* vollziehen sich leicht und glatt, während der isomere Körper fast durchgängig Schwierigkeiten macht, ja einige charakteristische Veränderungen überhaupt nicht eingeht. Dies gilt namentlich in Betreff der Ueberführung in Binitronaphtol, Bichlornaphtochinon und ein der Rosolsäure entsprechendes Product, vielleicht auch in Carbonaphtolsäure. Mit Rücksicht darauf, daß diese Verwandlungen des Naphtols nur Wiederholungen der dem Phenol eigenthümlichen Reactionen sind, kann man hieraus ableiten, daß sich *α-Naphtol* wie *Phenol* verhält, *β-Naphtol* dagegen nicht. *α-Naphtol* erhält demgemäss die Strukturformel :



(1) Ann. Chem. Pharm. CLII, 811.

und  $\beta$ -Naphtol :



Naphthalin-  
sulfosäure.

B. Maikopar (1) untersuchte einige Derivate der beiden isomeren *Naphthalinsulfosäuren*. Das Chlorid der  $\alpha$ -Naphthalinsulfosäure (2)  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{Cl}$  wurde erhalten durch Vermischen des Kalisalzes mit Phosphorchlorid, Erwärmen auf dem Wasserbad und darauf folgende Behandlung mit Wasser. Es krystallisirt in glänzenden, bei  $66^\circ$  schmelzenden Blättchen, die in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol leicht löslich sind. Durch Erwärmen mit starkem wässrigem Ammoniak schmilzt es erst und verwandelt sich schnell in eine feste Masse des *Amids*  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\cdot\text{NH}_2$ . Es schmilzt bei  $150^\circ$ , ist leicht löslich in Weingeist, löslich in Wasser. Das Chlorid wurde durch Behandlung mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in das *Mercaptan*  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{S}$  verwandelt, das bei der Destillation mit Wasser ölartig übergeht. Es ist identisch mit dem früher von A. Schertel (3) untersuchten Naphtylsulfhydrat.

Die aus  $\beta$ -Naphthalinsulfosäure dargestellten isomeren Producte zeigten folgende Eigenschaften.  $\beta$ -Chlorid krystallisirt in bei  $76^\circ$  schmelzenden Blättchen, die in Aether schwerer löslich sind als das  $\alpha$ -Chlorid.  $\beta$ -Amid, schwer löslich in Wasser und Aether, krystallisirt aus kochendem Weingeist in feinen Blättchen.  $\beta$ -Mercaptan destillirt nicht mit den Wasserdämpfen über, und wird durch Ausziehen mit Aether in kleinen glänzenden, bei  $136^\circ$  schmelzenden Blättchen erhalten. Die durch Kochen mit Quecksilberoxyd erhaltene Quecksilberverbindung fällt beim Erkalten in

(1) Journ. d. russ. chem. Ges. 1869, 221; Zeitschr. Chem. 1869, 710; Chem. Centr. 1869, 1033; Bull. soc. chim. [2] XIII, 366. — (2) Vgl. Kimberly, Jahresber. f. 1860, 417. — (3) Jahresber. f. 1864, 533.

silberglänzenden Blättchen nieder. Die Bleiverbindung scheidet sich, auf Zusatz von Bleizucker, nach einiger Zeit als hellgelber Niederschlag ab.

Durch Destillation von gleichen Theilen Cyankalium  <sup>$\beta$ -Cyan- und Carboxyl-naphtalin.</sup> mit dem Kalisalz der  $\beta$ -Naphtalinsulfosäure erhielten V. Merz und H. Mülhäuser (1)  $\beta$ -Cyannaphtalin. Dieses schmilzt bei 66°,5 zur farblosen oder kaum gelblichen Flüssigkeit, giebt beim Erkalten unter Anhäufung krystallinischer Warzen eine stearinartige, harte, klingende Masse, welche sich stark contrahirt, unter Krachen reißt und durchaus kein fettiges Anfühlen zeigt; es versiedet völlig constant bei 304 bis 305° (corr.), riecht nur schwach und schmeckt erst nach einiger Zeit brennend aromatisch. Von Wasser wird  $\beta$ -Cyannaphtalin kaum, von Weingeist und Aether leicht, von heißem Ligroïn ziemlich leicht gelöst. Durch alkoholische heiße Kalilauge geht das  $\beta$ -Cyannaphtalin leicht in Carboxylnaphtalin über; wie beim  $\alpha$ -Cyanür läßt sich übrigens auch hier eine intermediäre Verbindung festhalten, offenbar  $N \begin{Bmatrix} C_{11}H_7\Theta \\ H_2 \end{Bmatrix}$ , welche nicht näher untersucht wurde. Von Säuren wird auch das  $\beta$ -Cyannaphtalin träge, aber glatt, zerlegt in Carboxylnaphtalin; so durch sechstündiges Erhitzen mit mäßig verdünnter Salzsäure auf 160 bis 180°, nach der Gleichung:



Die  $\beta$ -Naphtoësäure (Carboxylnaphtalin) krystallisirt aus heißem Wasser in langen weißen, aus Ligroïn in breiteren seideglänzenden Nadeln. Sie löst sich auch in den heißen Flüssigkeiten nur wenig, spurweise in den kalten, leicht in Alkohol und Aether, ist geruch- und geschmacklos, liefert jedoch, wenn erhitzt, scharfe, Husten erregende Dämpfe, sublimirt zu weißen glänzenden, oft

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 70; Bull. soc. chim. [2] XII, 316; Chem. Centr. 1869, 314.

$\beta$ -Cyan- und Carboxyl-naphtalin. zolllangen Nadeln. Schmelzpunkt  $184^{\circ}$  (corr.). Sie destillirt oberhalb  $300^{\circ}$ . Wird  $\beta$ -Carboxylnaphtalin mit überschüssigem Barythydrat destillirt, so zerfällt es wie die  $\alpha$ -Säure in Kohlensäure und Naphtalin (Schmelzpunkt  $79$  bis  $80^{\circ}$ ). Die  $\beta$ -Naphtoate sind, mit Ausnahme der Alkalisalze, nur wenig löslich. Wie bei den Sulfonaphtalaten scheint auch hier die geringere Löslichkeit durchgängig den Salzen der  $\beta$ -Reihe zuzukommen. Silber- $\beta$ -Naphtoat fällt aus der Lösung eines Alkalisalzes der Naphtoësäure auf Zusatz von Silbersolution in weissen krystallinischen Flocken nieder, welche sich auch in kochendem Wasser nur wenig lösen und beim Erkalten in moosartigen Formen anschießen. Salpetersäure trübt die kalte Lösung und fällt allmählig einige Flocken von  $\beta$ -Carboxylsäure. Calcium- $\beta$ -Naphtoat  $(C_{10}H_7CO_2)_2Ca + 3H_2O$  fällt bei der Umsetzung des Natronsalzes mit Chlorbaryum in weissen Flocken, aus verdünnter Lösung wird es in deutlichen kleinen Nadeln erhalten. Es ist in vielem siedendem Wasser löslich und krystallisirt beim Erkalten in Büscheln seidenglänzender langer Nadeln, löst sich in 1800 Th. Wasser von  $15^{\circ}$ . Lösungen des  $\alpha$ -Salzes, welches schon in 93 Th. Wasser bei  $15^{\circ}$  löslich ist, werden durch Alkalisalze der  $\beta$ -Naphtoësäure allmählig krystallinisch gefällt. Das Barytsalz der Naphtoësäure  $(C_{10}H_7CO_2)_2Ba + 4H_2O$  krystallisirt aus heissem Wasser in weissen Nadeln und löst sich in 1400 Th. Wasser von  $15^{\circ}$ . Quecksilberoxyd-, Blei-, Zink- und Eisenoxydsalze werden durch die Alkaliverbindungen der beiden Naphtoësäuren weiss, Kupferoxydsalze grünlich, Eisenoxydsalze fleischfarben gefällt. Die Kupferoxyd- und Eisenoxydsalze der  $\beta$ -Naphtoësäure sind merklich heller, wie bei der  $\alpha$ -Säure. Bezüglich der Beobachtungen der Verfasser über das  $\alpha$ -Cyannaphtalin müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Dicyannaphtalin.

Entsprechend den Monosulfosäuren der aromatischen Reihe (1) geben die Alkalisalze der Disulfosäuren mit Cyan-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1868, 642.



kalium destillirt Cyanverbindungen. A. Baltzer und V. Merz (1) erhielten so bei Anwendung von Dikaliumdisulfonaphtalat zwei isomere Dicyannaphtaline. Das eine hat den constanten Schmelzpunkt von  $181^{\circ}$  und wird durch heisse Kalilauge, eben so durch wässrige Salzsäure bei  $190$  bis  $200^{\circ}$  glatt zerlegt, unter Bildung einer nicht weiter untersuchten Carboxylsäure, welche aus der sauren, hoch erhitzten Lösung in deutlichen spiefsigen Krystallen, aus siedendem Wasser dagegen bloß in äusserst feinen, schön weissen Nadeln krystallisirt. Das andere Dicyannaphtalin wird nur von viel siedendem Alkohol gelöst und schießt beim Erkalten in farblosen, ziemlich langen Nadeln an. Schmelzpunkt  $260^{\circ}$ . Es ist jedenfalls identisch mit der von Darmstaedter und Wichelhaus ebenfalls aus Naphtalindisulfosäure erhaltenen Verbindung (vgl. diesen Bericht, S. 477). Dicyannaphtalin.

A. Faust und E. Saame (2) haben eine theilweise Wiederholung der Arbeiten Laurent's über die Chlorsubstitutionsproducte des Naphtalins ausgeführt. Sie leiteten in raschem Strome trockenes Chlorgas durch reines geschmolzenes Naphtalin und erhielten als Additionsproducte: *Naphtalintetrachlorid*  $C_{10}H_6Cl_4$ ; es krystallisirt aus Chloroform in grossen Rhomboëdern, schmilzt bei  $182^{\circ}$  und zersetzt sich beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in  $\alpha$ -Dichlornaphtalin. *Monochlornaphtalintetrachlorid*  $C_{10}H_7Cl, Cl_4$  krystallisirt aus Chloroform in klinorhombischen Prismen, deren brachydiagonale Säulenkanten abgestumpft und deren Endflächen sehr stark geneigt sind, schmilzt bei  $128$  bis  $130^{\circ}$ , zersetzt sich beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in *Trichlornaphtalin*. *Dichlornaphtalintetrachlorid* krystallisirt aus Chloroform in vierseitigen klinorhombischen Prismen, die bei  $172^{\circ}$  schmelzen. Alkoholische Kalilauge verwan- Naphtalin-derivate.

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 614; Chem. Centr. 1869, 1032. —

(2) Zeitschr. Chem. 1869, 705; Chem. Centr. 1869, 1025.

Naphtalin-  
derivate.

delt es in  *$\alpha$ -Tetrachlornaphtalin*. Beim Kochen mit Salpetersäure zersetzt es sich in Dichlorphtalsäure. Beschriebene Additionsproducte sind sämmtlich fast geruchlos, sie lösen sich schwer in Alkohol, etwas leichter in Ligroin und Aether, am leichtesten in Chloroform. Die alkoholische Lösung scheidet mit Salpetersäure und salpeters. Silberoxyd versetzt beim Kochen Chlorsilber aus. *Substitutionsproducte* : *Monochlornaphtalin* ist ein farbloses, ziemlich dünnflüssiges Oel, welches bei 250 bis 252° siedet. Es riecht stark naphtalinartig und bleibt am Licht unverändert. *Monochlordinitronaphtalin* entsteht beim Eintragen von Monochlornaphtalin in rothe Salpetersäure. Es bildet hellgelbe weiche Nadeln, die sich in der Hand zusammenballen und bei 104 bis 106° schmelzen.  *$\alpha$ -Dichlornaphtalin* siedet bei 280 bis 282° und erstarrt nach dem Erkalten in einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse, die bei 35 bis 36° schmilzt.  *$\alpha$ -Tetrachlortribromdinaphtalin*  $C_{20}H_9Cl_4Br_3$  krystallisirt aus Aether-Alkohol in weissen, weichen und langen Nadeln, die bei 74 bis 76° schmelzen.  *$\beta$ -Dichlornaphtalin*  $C_{10}H_8Cl_2$  bildet spröde, glänzende, farblose Prismen, die ebenfalls bei 281 bis 282° siedend und bei 68° schmelzen.  *$\beta$ -Tetrachlortribromdinaphtalin* schmilzt bei 71 bis 73° und ist im Aeufseren von seinen Isomeren nicht zu unterscheiden. *Trichlornaphtalin* krystallisirt aus Aether-Alkohol in spröden Prismen, die bei 81° schmelzen. *Heptachlordinaphtalin* krystallisirt aus Aether-Alkohol in sehr langen, gelblichen, wachswweichen Nadeln, die bei 106° schmelzen. Durch längeres Kochen mit alkoholischer Kalilauge werden sie farblos und krystallisiren dann aus Aether-Alkohol in derben sechsseitigen Säulen, deren Schmelzpunkt auf 100 bis 102° heruntergegangen, deren Zusammensetzung aber unverändert geblieben ist. *Heptachlordinitrodinaphtalin* krystallisirt aus Alkohol in gelblichen weichen Nadeln, die bei 104 bis 106° schmelzen.  *$\alpha$ -Tetrachlornaphtalin* krystallisirt aus Ligroin und Aether in weichen weissen Nadeln, die bei 130° schmelzen.  *$\beta$ -Tetrachlornaphtalin* ist

das Endproduct der Einwirkung von Chlorgas auf erhitzte Chlornaphtaline. Aus Alkohol öfter umkrystallisirt weisse, weiche Nadeln, die bei 156 bis 158° schmelzen. Die Chlorsubstitutionsproducte des Naphtalins lösen sich sämmtlich leicht in Aether, Ligroïn und Chloroform, schwerer in Alkohol; sie besitzen einen naphtalinartigen Geruch, der im umgekehrten Verhältnisse zu ihrem Chlorgehalte steht und bei den Tetrachlornaphtalinen fast verschwunden ist. Ihre Nitroproducte sind meistens gelbe, weiche, schwer zu reinigende Massen, die sich beim Erwärmen mit Soda- oder Ammoniaklösung theilweise in einen braunrothen Farbstoff zersetzen.

Naphtalin-  
derivate.

L. Schaeffer (1) stellte die beiden Naphtalinsulfosäuren nochmals nach der von Merz (2) angegebenen Methode dar und trennte die Bleisalze durch Alkohol. Nach der Angabe von Eller (3) schmolz Er jedes derselben mit einem Ueberschuss von Aetzkali und schied die Naphtole ab. Das Naphtol aus dem  $\alpha$ -naphtalinsulfos. Blei destillirt mit Wasserdämpfen leicht über, das aus dem  $\beta$ -Salz nur sehr unvollständig.  $\alpha$ -Naphtol bildet weisse, stark seidenglänzende Nadeln (monoklinisch), die schwach phenolartig riechen und brennend schmecken. Es brennt mit leuchtender, stark russender Flamme. In Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol ist es leicht löslich, in heissem Wasser in geringer Menge. Schmelzpunkt beobachtet 94°. (Eller 92°, Griess 91°). Siedepunkt 278 bis 280°. Taucht man einen Fichtenspahn in eine wässerige Lösung von  $\alpha$ -Naphtol und dann in Salzsäure, so färbt er sich in directem Sonnenlicht bald, in zerstreutem erst nach längerer Zeit grün, zuletzt rothbraun. Chlorkalk bewirkt in der wässerigen

Naphtol-  
derivate.

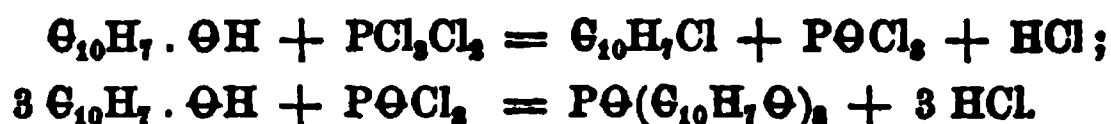
(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 90; Ann. Chem. Pharm. CLII, 279; Bull. soc. chim. [2] XII, 313; Zeitschr. Chem. 1869, 395; Chem. Centr. 1869, 278. — (2) Jahresber. f. 1867, 622. — (3) Jahresber. f. 1867, 572.

Naphthol-  
derivate.

Lösung eine tief dunkelviolette Färbung, unter Abscheidung gleichgefärbter Flocken. Beim Erwärmen wird die Masse braun und bei Zusatz von Ammoniak wieder farblos. Eisenchlorid erzeugt eine weisse milchige Trübung, die alsbald durch Roth in Violett übergeht, unter Abscheidung violetter Flocken.  $\beta$ -Naphthol bildet kleine, weisse, starkglänzende rhombische Krystallblättchen. In Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich, schwer in siedendem Wasser. Es schmilzt bei  $122^{\circ}$  und destillirt unzersetzt bei  $285$  bis  $290^{\circ}$ . Gelinde erwärmt sublimirt es ohne zu schmelzen in feinen weissen Krystallblättchen. (Maikopar (1), welcher, unbekannt mit Schaeffer's Untersuchung, die beiden Naphtole darstellte, bestätigt im Allgemeinen die Resultate des Letzteren.) Die Färbung des Fichtenspahns erfolgt unter den angegebenen Bedingungen mit  $\beta$ -Naphthol rascher. Chlorkalk färbt die wässrige Lösung erst gelb, dann entfärbt es und fügt man Ammoniak hinzu, so scheiden sich beim Erwärmen gelbe Flocken ab. Eisenchlorid bewirkt zuerst eine schwach grüne Färbung, dann Abscheidung weisser Flocken.— Läßt man  $\alpha$ -Naphthol mit der äquivalenten Menge Kalihydrat und einem Ueberschuß von Jodäthyl in alkoholischer Lösung am aufsteigenden Kühler digeriren, so bemerkt man bald Abscheidung von Jodkalium. Nach Beendigung der Reaction wurde das abgeschiedene Jodkalium entfernt, der Alkohol verjagt und die zurückbleibende öartige Flüssigkeit mit Wasserdämpfen überdestillirt. Der so erhaltene  $\alpha$ -Naphtholäther ist eine fast farblose, ölige, eigenthümlich riechende, in Wasser untersinkende Flüssigkeit, die bei  $272^{\circ}$  (corrig.  $280,7^{\circ}$ ) ohne Zersetzung siedet und bei  $-5^{\circ}$  noch nicht fest wird. In Alkohol, Chloroform und Aether ist er leicht, in Wasser nicht löslich.  $\beta$ -Naphtholäther ist eine feste, farblose, krystallinische, sehr angenehm ananasartig riechende Masse, die in Alkohol,

(1) Vgl. diesen Bericht S. 489.

Aether und Chloroform leicht löslich ist, in Wasser unlöslich. Schmelzpunkt  $33^{\circ}$ . Behandelt man die Naphtole am aufsteigenden Kühler mit Acetylchlorid im Ueberschuß, so entstehen die Naphtolacetyläther.  $\alpha$ -*Naphtolacetyläther*  $C_{10}H_7O \cdot C_2H_3O$  wird aus dem nach dem Abdestilliren des überschüssigen Chloracetyls gebliebenen öligen Rückstand mit Alkohol aufgenommen, bei sehr gelinder Wärme auf dem Wasserbade eingedampft, mit Wasser gewaschen und über Aetzkali im Vacuum getrocknet. Es ist eine klare, gelblich gefärbte, mit der Zeit dunkler werdende, fast geruchlose, ölige, in Wasser untersinkende Flüssigkeit. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Durch Destillation mit Wasserdämpfen erfolgt eine vollständige, durch Eindampfen einer alkoholischen Lösung auf einem heißen Wasserbade eine theilweise Zersetzung, unter Bildung von Naphtol und Essigsäure.  $\beta$ -*Naphtolacetyläther* bildet weiße, kleine, weiche, nadelförmige Krystalle, von schwachem anisartigem Geruch. In Alkohol, Aether und Chloroform ist es leicht, in Wasser nicht löslich. Der Schmelzpunkt wurde bei  $60^{\circ}$  beobachtet. Beim Destilliren mit Wasserdämpfen, beim Eindampfen einer alkoholischen Lösung auf einem heißen Wasserbade, sowie beim längeren Aufbewahren wird dieser Aether wie der  $\alpha$ -Aether zersetzt. *Phosphorsäurenaphtoläther*  $PO \cdot (C_{10}H_7O)_3$  entstehen (neben geringen Mengen von Monochlornaphtalinen) bei gelindem Erwärmen der Gemische äquivalenter Mengen Naphtole und Phosphorchlorid. Die  $\alpha$ -*Verbindung* bildet kleine farblose Krystalle, die in Aether und Chloroform leicht, in Alkohol schwer und in Wasser unlöslich sind. Der Schmelzpunkt wurde bei  $145^{\circ}$  gefunden. Die  $\beta$ -*Verbindung* krystallisirt in kleinen weißen geruchlosen Nadeln; sie löst sich leicht in Aether und Chloroform, in kaltem Alkohol schwer, in heißem leicht, nicht in Wasser. Schmelzpunkt bei  $108^{\circ}$ . Die Einwirkung des Phosphorchlorids auf Naphtol erfolgt jedenfalls nach den beiden Gleichungen :

Naphtol-  
derivate.

Schaeffer hat die Versuche von Eller (1) über *Carbonaphtolsäure* mit vollkommen reinen Körpern wiederholt. Er beschreibt die  $\alpha$ -*Carbonaphtolsäure* wie Eller a. a. O. Der Schmelzpunkt wurde bei 185 bis 186° gefunden, woraus hervorgeht, daß durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf ein Gemenge der Naphtole (womit Eller jedenfalls gearbeitet hatte) nur die  $\alpha$ -Säure gebildet wird. Die Bildung der  $\beta$ -*Carbonaphtolsäure* aus dem  $\beta$ -Naphtol geht nur äußerst schwierig von Statten. Beide Säuren unterscheiden sich wesentlich durch die Reaction mit Eisenchlorid. Die  $\alpha$ -Säure wird dadurch rein blau gefärbt, die  $\beta$ -Säure tintenartig violett-schwarz. Die  $\alpha$ -Carbonaphtolsäure wird durch Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 120 bis 130° im zugeschmolzenen Rohr zu  $\alpha$ -Naphtol reducirt, analog den Oxy Säuren des Benzols (2).

Die Naphtolsulfosäuren  $\text{C}_{10}\text{H}_6\frac{\text{OH}}{\text{SO}_3\text{H}}$  entstehen nach L. Schaeffer durch Lösen der Naphtole in concentrirter Schwefelsäure bei der Wärme des Wasserbades. Die  $\alpha$ -Naphtolsulfosäure, durch Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhalten, bildet lange, weisse, von einem Punkte radial sich erstreckende Nadeln, die sich fettig anfühlen, sehr zerfließlich sind und sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. Sie schmilzt unter Bräunung bei 101°. Mit Salpetersäure bildet sie Binitronaphtol. Eisenchlorid bewirkt in ihrer Lösung eine tief blaue Färbung, die beim Erwärmen in Grün übergeht; nach dem Erkalten erscheint die Flüssigkeit wieder blau. Chlorkalk bringt keine Färbung hervor. Die  $\alpha$ -Säure bildet zwei Bleisalze, von denen das in Wasser schwer lösliche bei 100° getrocknet die Zusam-

(1) Jahresber. f. 1868, 572. — (2) Vgl. Graebe im Jahresber. f. 1868, 385.

mensetzung  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3^\Theta$  Pb besitzt; der Krystallwassergehalt schwankt zwischen zwei und drei Molekülen. Es bildet kleine mikroskopische weiße Nadeln, die in Alkohol fast unlöslich, leicht löslich aber in schwach angesäuertem (selbst mit Essigsäure) Wasser sind. Das in Wasser leicht lösliche Bleisalz der  $\alpha$ -Naphtholsulfosäure  $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O} \cdot \text{SO}_3)_2\text{Pb} + 4\text{H}_2\text{O}$  bildet kleine weiße, warzenförmig zusammengehäufte nadelförmige Krystalle, die sich leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol lösen.  $\alpha$ -Naphtholsulfos. Kalk  $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O} \cdot \text{SO}_3)_2\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$  bildet kleine, farblose, stark glänzende Blättchen, die sich leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol lösen. Beim Erwärmen auf  $100^\circ$  wird es zersetzt.

Naphthol-  
derivate.

Die  $\beta$ -Naphtholsulfosäure bildet kleine, blätterige, farblose, bei  $125^\circ$  schmelzende Krystalle, die sich schlüpfrig anfühlen, nicht zerfließlich sind und sich in Wasser und Alkohol leicht lösen. In Salpetersäure löst sie sich und giebt in der Kälte eine tief rothe, etwas in's Bläuliche spielende Lösung. Mit Eisenchlorid färbt sich eine wässrige Lösung der  $\beta$ -Säure in der Kälte schwach grün, beim Erwärmen scheiden sich braune Flocken aus. Chlorkalk erzeugt eine schwach gelbe Färbung, die durch Zusatz von Ammoniak etwas intensiver wird.

Das Bleisalz der  $\beta$ -Säure  $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O} \cdot \text{SO}_3)_2\text{Pb} + 6\text{H}_2\text{O}$  bildet kleine, silberglänzende, farblose, sehr leichte Krystallblättchen, die in Wasser leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich sind. Das Kalksalz der  $\beta$ -Säure  $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O} \cdot \text{SO}_3)_2\text{Ca} + 5\text{H}_2\text{O}$  bildet farblose, schön seidenglänzende, sehr leichte Krystallblättchen. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol und zersetzt sich bei  $100^\circ$  unter Bräunung.

Das  $\alpha$ -Benzoylnaphthol entsteht, nach Maikopar (1),

Benzoyl-  
naphthol.

(1) Journ. d. russ. chem. Ges. 1869, 122; Zeitschr. Chem. 1869, 215; Chem. Centr. 1869, 350; Bull. soc. chim. [2] XIII, 175.

Benzoyl-  
naphtol.

beim Erwärmen des  $\alpha$ -Naphtols mit Chlorbenzoyl. Es löst sich leicht in Aether und krystallisirt aus einem Gemisch von Aether und Alkohol in grossen glänzenden farblosen Tafeln und Prismen. Schmelzpunkt  $56^{\circ}$ . Beim Erhitzen mit Schwefelsäure entsteht Benzoësäure und Naphtolsulfosäure.  $\beta$ -Benzoylnaphtol ist schwer löslich in Aether, löst sich leicht in kochendem Alkohol und krystallisirt daraus beim Erkalten in zu Warzen vereinigten feinen Nadeln. Schmelzpunkt  $107^{\circ}$ . Beim Erhitzen mit einer alkoholischen Kalilösung entsteht Benzoësäure und  $\beta$ -Naphtol.

Das aus  $\alpha$ -Naphthalinsulfosäure durch Erhitzen mit Kalihydrat dargestellte  $\alpha$ -Naphtol  $C_{10}H_8O$  schmilzt bei  $96^{\circ}$  und sublimirt in Nadeln. Das  $\beta$ -Naphtol schmilzt bei  $123^{\circ}$  und sublimirt in Blättchen. Durch Behandlung mit  $SO_3HCl$  erhält man aus beiden zwei verschiedene Sulfosäuren, deren Barytsalze nicht krystallisiren. Sie färben Eisenchlorid violettblau. (Vgl. S. 485.)

Methyl-  
naphthalin.

Th. Stacewicz (1) versuchte durch Erhitzen von Naphthalinsulfosalz mit essigs. Kalk und Aetzkalk das Methylnaphthalin zu erhalten. Er erhielt einen festen Körper in gelblich gefärbten Blättchen, welche terpeninölartig riechen, sich wenig in Weingeist, leicht in Aether und Terpeninöl lösen. Sie lösen sich unter Rothfärbung in Schwefelsäurehydrat und werden durch Salpetersäure nitriert. Ihr spec. Gewicht ist nahezu = 1. Schmelzpunkt =  $69^{\circ}$ . Er läßt es unbestimmt, ob dieser Körper Methylnaphthalin oder ein isomeres Naphthalin ist.

Fittig (2) bemerkt hierzu, daß synthetisch aus Bromnaphthalin und Jodmethyl dargestelltes Methylnaphthalin eine bei  $231$  bis  $232^{\circ}$  siedende Flüssigkeit von  $1,027$  spec. Gewicht sei.

Aethyl-  
naphthalin.

R. Fittig und J. Remsen (3) haben nach dersel-

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 182. — (2) Ebendas. in der Anmerkung.  
— (3) Zeitschr. Chem. 1869, 37.



ben Methode, nach welcher der synthetische Aufbau der Benzolreihe gelingt, das *Aethylnaphtalin* dargestellt. Es ist eine farblose, bei 251° siedende Flüssigkeit, von schwachem Geruch. Sein spec. Gewicht ist ungefähr gleich dem des Wassers.

C. Gräbe und C. Liebermann (1) veröffentlichen in Anthracen. einer ausführlichen Abhandlung Ihre Untersuchungen über *Anthracen* (welche zum Theil schon früher (2) durch kurze Notizen bekannt sind). Sie bestätigen zunächst die Beobachtungen von Fritzsche (3), daß das Anthracen, wenn seine kalt gesättigte Lösung in Benzol dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, in *Paraanthracen* (Paraphoten Fritzsche's) übergeht, welches erst bei 244° schmilzt, dabei aber wieder in Anthracen zurück verwandelt wird. Das *Anthracenbihydür* (4)  $C_{14}H_{12}$  krystallisirt nach Groth's Messungen in monoklinen Tafeln, deren Form (beobachtete Flächen  $\infty P$ ,  $0 P$ ,  $-P\infty$ ) nicht erheblich von der des Anthracens abweicht. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° geht es unter Entwicklung von schwefliger Säure wieder in Anthracen über. Durch Brom wird es direct in Bibromanthracen verwandelt. Mit Jodwasserstoffsäure von 127° Siedepunkt und etwas amorphem Phosphor auf 200 bis 220° erhitzt, verwandelt es sich nicht in Tetrahydür, wie früher (5) angegeben wurde, sondern in *Anthracenhexahydür*  $C_{14}H_{16}$ . Es gleicht dem Bihydür, krystallisirt in Blättchen und ist in Weingeist, Aether und Benzol sehr leicht löslich. Es schmilzt bei 63° und siedet bei 290°. Beim Glühen zerfällt es in Anthracen und Wasserstoffgas.

Das *Bibromanthracen*, welches durch weingeistige Ka-

(1) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 257 bis 322; zum Theil: Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 14, 332; Zeitschr. Chem. 1869, 602; Chem. Centr. 1869, 476. — (2) Jahresber. f. 1868, 393. — (3) Jahresber. f. 1867, 602; f. 1868, 403. — (4) Jahresber. f. 1868, 394. — (5) Jahresber. f. 1868, 394.

**Anthracen.** lilaue beim *Kochen* nicht zersetzt wird, giebt beim Erhitzen damit auf  $170^{\circ}$  wieder Anthracen, indem der Alkohol in Aldehyd und Essigsäure verwandelt wird. Diese Rückbildung erfolgt auch, wenn dampfförmig über glühenden Aetzkalk geleitet wird. Läßt man die Dämpfe von trockenem Brom auf Bibromanthracen einwirken, so entsteht *Bibromanthracentetrabromid*  $C_{14}H_8Br_6$ , identisch mit dem von Anderson durch Behandlung von Anthracen mit trockenem Brom erhaltenen sog. *Anthracenhexabromid* (1). Es schmilzt unter Zersetzung bei  $170$  bis  $180^{\circ}$ , wobei Brom und Bromwasserstoff entweichen und reines *Tribromanthracen*  $C_{14}H_7Br_3$  hinterbleibt. Beim Behandeln mit weingeistiger Kalilauge werden ihm 2 Aeq. Bromwasserstoffsäure entzogen, wodurch *Tetrabromanthracen* entsteht :



Das durch Erhitzen des Bibromanthracentetrabromids auf  $200^{\circ}$  dargestellte *Tribromanthracen*  $C_{14}H_7Br_3$  krystallisiert in gelben, bei  $169^{\circ}$  schmelzenden Nadeln, die schwer in Weingeist, leicht in Benzol löslich sind. Es nimmt in Berührung mit Bromdämpfen 4 At. Brom auf. Das *Tetrabromanthracen*  $C_{14}H_6Br_4$  fanden Gräbe und Liebermann im Allgemeinen mit den Angaben von Anderson übereinstimmend; Sie beobachteten jedoch den Schmelzpunkt  $254^{\circ}$ . Es enthält gleichfalls 2 At. Wasserstoff weniger, als Letzterer annahm.

Durch Einwirkung von Chlor auf Anthracen bei  $100^{\circ}$ , oder langsam bei gewöhnlicher Temperatur, erhält man das schon von Laurent (2) dargestellte, aber mit der falschen Formel  $C_{15}H_{10}Cl_2$  belegte. *Bichloranthracen*  $C_{14}H_8Cl_2$ . Es bildet gelbe Blättchen, schmilzt bei  $205^{\circ}$  und sublimiert in kleinen Nadeln. Es ist leicht in Benzol, schwierig in Weingeist oder Aether löslich; die Lösungen zeigen blaue

(1) Jahresber. f. 1861, 678. — (2) Ann. chim. phys. [2] LXXII, 424.

Fluorescenz. Die durch Einwirkung von Chlorgas bei 180° auf Anthracen erhaltene Substanz gab nach Behandlung mit weingeistiger Kalilauge *Tetrachloranthracen*  $C_{14}H_6Cl_4$ , sternförmig gruppirte, bei 220° schmelzende goldgelbe Nadeln, die wenig in Weingeist, etwas reichlicher in heißem Benzol sich lösen. Anthracen.

Das *Oxanthracen*  $C_{14}H_8O_2$ , für welches Gräbe und Liebermann den Namen *Anthrachinon* vorschlagen, weil es in der Anthracenreihe dieselbe Stelle einnimmt, wie das Chinon in der Benzolreihe, stellen Sie, wie Fritzsche, durch Zusatz von in Eisessig gelöster Chromsäure zu der Lösung von Anthracen in heißem Eisessig dar. Statt der Chromsäure kann auch gepulvertes chroms. Kali für sich, oder unter Zusatz von Schwefelsäure angewendet werden. Nachdem zuletzt die Einwirkung durch Erwärmen unterstützt wurde, verdünnt man mit Wasser, und destillirt die abgeschiedene, ausgewaschene und getrocknete Masse. Es bildet gelbe, bei 273° schmelzende Krystalle, welche den Oxydationsmitteln, sowie der Einwirkung alkoholischer Kalilauge selbst bei 200° widerstehen. Brom verwandelt es erst bei längerem Erhitzen auf 100° in Bibromanthrachinon. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (von 127° Siedepunkt) und etwas Phosphor wird es bei 150° in Anthracen verwandelt. Dasselbe geschieht leicht, wenn es dampfförmig über zum Glühen erhitzten Zinkstaub geleitet wird.

Das *Bibromanthrachinon*  $C_{14}H_6Br_2O_2$  kann sowohl durch Behandlung von Anthrachinon mit Brom in zugeschmolzenen Röhren bei der Wärme des Wasserbades, als auch aus Tetrabromanthracen, durch Erhitzen mit 2 Th. chroms. Kali und 5 bis 6 Th. farbloser Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. dargestellt werden. In letzterem Falle ist Anfangs die Reaction heftig und es entweicht unter Aufschäumen Brom; sobald die Reaction zu Ende ist, verdünnt man mit Wasser und krystallisirt den Niederschlag aus Benzol um. Es bildet hellgelbe, unzersetzt sublimirbare Nadeln, die

**Anthracen.** schwierig in Weingeist, leichter in Benzol und Chloroform sich lösen. Kalihydrat verwandelt es beim Erhitzen, doch erst über 200°, in *Alizarin* :



Das *Monobromanthrachinon*  $C_{14}H_7BrO_2$  wird in gleicher Weise aus dem Tribromanthracen durch Behandlung mit chroms. Kali und Salpetersäure dargestellt. Es bildet hellgelbe, bei 187° schmelzende, unzersetzt sublimirbare Nadeln. Es löst sich wenig in Weingeist, ziemlich reichlich in heißem Benzol. Durch Eindicken mit Kalihydrat liefert es ebenfalls *Alizarin*, nach der Gleichung :



Das *Bichloranthrachinon*  $C_{14}H_6Cl_2O_2$  wurde nicht ganz rein durch Oxydation von Tetrachloranthracen erhalten. Es gleicht der entsprechenden Bromverbindung.

Das durch Erhitzen von Bibromanthrachinon (oder Monobromanthrachinon) mit dem drei- bis vierfachen Gewicht Kalihydrat und wenig Wasser entstandene *Alizarin* wurde aus der Lösung der Schmelze durch Säuren gefällt und durch Sublimation gereinigt. Es zeigte die Eigenschaften des natürlichen *Alizarins* und mit diesem die gleiche Zusammensetzung. Gräbe und Liebermann betrachten es als eine Hydroxylverbindung des Anthrachinons

$C_{14}H_6 \left\{ \begin{smallmatrix} O_2 \\ (OH)_2 \end{smallmatrix} \right.$ . Auffallender Weise konnte aber trotz der sonstigen Uebereinstimmung die Verbindung mit 3 Mol. Krystallwasser, welche aus natürlichem *Alizarin* so leicht erhalten wird, nicht dargestellt werden.

Für das *Purpurin* stellen Gräbe und Liebermann die Constitutionsformel  $C_{14}H_5 \left\{ \begin{smallmatrix} O_2 \\ (OH)_3 \end{smallmatrix} \right.$  auf, und das *Pseudopurpurin* von Schützenberger und Schiffart (1) betrachten Sie als *Tetraoxyanthrachinon*  $C_{14}H_4 \left\{ \begin{smallmatrix} O_2 \\ (OH)_4 \end{smallmatrix} \right.$ .

(1) Jahresber. f. 1864, 542.

Dafs die *Chrysophansäure* ebenfalls beim Erhitzen mit Anthracen. Zinkstaub Anthracen gebe, ist schon früher (1) mitgetheilt worden. Graebe und Liebermann halten sie für isomer mit Alizarin, wenigstens die Formel  $C_{14}H_8O_4$  für wahrscheinlicher, obwohl Ihre Analysen, eben so wie die anderer Chemiker (vgl. diesen Bericht bei Rhabarberstoffe), besser mit der Formel  $C_{14}H_{10}O_4$  übereinstimmen. Der Chrysamminsäure, welche von der Chrysophansäure sich ableitet, geben Sie die Constitutionsformel  $C_{14}H_2(OH)_2(NO_2)_4O_2$  und bezeichnen sie als *Tetranitrobioxyanthrachinon*. Das *Chrysamid* (2) erhält die Formel  $C_{14}H_2(NO_2)_4(NH_2)OH \cdot O_2 \cdot NH_3$ , wonach es das *Ammoniak Salz* einer als Chrysamidsäure zu bezeichnenden Verbindung ist. Das *Hydrochrysamid* bekommt die Formel  $C_{14}H_2(NH_2)_2(NO_2)(OH)_2O_2$ .

Das *Bromtoluylen*  $C_{14}H_{11}Br$  tauscht, nach Limpricht und Schwanert (3), beim Erhitzen mit Wasser auf  $180^\circ$  das Brom gegen Hydroxyl aus, wodurch das *Desoxybenzoïn* Zinin's (4)  $C_{14}H_{11} \cdot OH$  entsteht, aus welchem mit Phosphorchlorid wieder die Verbindung  $C_{14}H_{11}Cl$  erhalten werden kann. Dieser Umsetzung zufolge wäre das Desoxybenzoïn entsprechend dem Vinylalkohol und nicht dem Aether des *Toluylenalkohols*, wie Limpricht und Schwanert früher annahmen. Das *Benzoïn* ist ein *Aldehyd*, wofür auch die Entstehung desselben aus dem Toluylenalkohol durch Austritt von  $H_2$  und die Umwandlung desselben in Toluylenalkohol durch Aufnahme von  $H_2$  spricht, ferner das Verhalten beim Erhitzen mit weingeistigem Kalihydrat im zugeschmolzenen Rohr, wobei es in Toluylenalkohol und Benzilsäure zerlegt wird. Das *Benzil* ist das Anhydrid der Benzilsäure, wie aus der vollständigen Ueberführbarkeit

Toluylen-  
gruppe.

(1) Jahresber. f. 1868, 393. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 541. — (3) Zeitschr. Chem. 1869, 370; Chem. Centr. 1870, 236; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 133; Bull. soc. chim. [2] XIII, 253. — (4) Jahresber. f. 1868, 483.

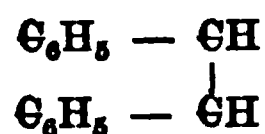
Toluylen-  
gruppe.

des ersteren in letztere Säure mit weingeistigem Kali (unter Wasseraufnahme) hervorgeht.

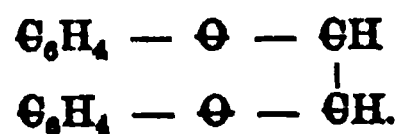
Beim Behandeln der ätherischen Lösung des Toluy lens mit Brom (1) bilden sich, wie Limpricht und Schwannert weiter (2) mittheilen, neben Bromtoluylen  $C_{14}H_{12}Br_2$ , noch gebromtes Toluylen  $C_{14}H_{11}Br$  und zwei Bromsubstitute von *Oxytoliden* ( $C_{14}H_{10}O_2$ ). Diese beiden Körper  $C_{14}H_9BrO_2$  und  $C_{14}H_8Br_2O_2$  befinden sich in der vom ausgeschiedenen Bromtoluylen abfiltrirten ätherischen Lösung und bleiben neben gebromtem Toluylen beim Abdestilliren des Aethers als ölförmiger oder krystallinischer Rückstand. Sie werden mit Natriumamalgam bei Gegenwart von Weingeist leicht in *Oxytoliden* (isomer mit Benzil) übergeführt. Dieses besteht aus weissen perlmutterglänzenden Blättern, die sich leicht in Aether und heissem Weingeist lösen, bei  $172^\circ$  schmelzen und in höherer Temperatur unverändert sublimiren. Von weingeistigem Kali wird es nicht verändert. Reducirende Substanzen, wie Zink und Salzsäure, Natriumamalgam, Jodwasserstoffsäure in höherer Temperatur und Zinkpulver in der Rothglühhitze wirken darauf nicht ein. Mit Brom sowohl, als auch mit Phosphorbromid bildet es die erwähnten Substitutionsproducte, von denen  $C_{14}H_9BrO_2$  ölförmig ist, Bibromoxytoliden nadelförmige Krystalle bildet, die leicht in Schwefelkohlenstoff, Aether und heissem Weingeist, weniger in kaltem Weingeist und nicht in Wasser löslich sind; sie schmelzen bei  $121^\circ$  und sublimiren unverändert. Eben so entsteht  $C_{14}H_8Br_2O_2$ . Dieses bildet weisse, bei  $150^\circ$  schmelzende Krystalle. Alle diese Verbindungen tauschen Brom gegen Wasserstoff aus, bei Behandlung ihrer weingeistigen Lösung mit Natriumamalgam. Phosphorchlorid wirkt analog dem Phosphorbromid, nur Wasserstoff substituierend. Beim Erhitzen desselben mit

(1) Jahresber. f. 1867, 672. — (2) Ann. Chem. Pharm. CLIII, 121; Zeitschr. Chem. 1869, 596.

Oxytoliden in offenen Gefäßen entsteht *Chloroxytoliden*,  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ClO}_2$ , bei  $57^\circ$  schmelzende, weiße glimmerartige rhombische Blättchen, die sich in Benzol, Aether, Eisessig und heißem Weingeist leicht lösen. *Trichloroxytoliden*  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_2$  bildet sich beim Erhitzen der vorhergehenden Verbindung mit Phosphorchlorid ( $4\frac{1}{2}$  Stunden) in zugeschmolzenen Röhren auf  $170^\circ$ . In Benzol, Aether, heißem Eisessig und heißem Weingeist leicht lösliche voluminöse, zu Büscheln vereinigte weiße Nadeln, die bei  $87^\circ$  schmelzen. *Pentachloroxytoliden*  $\text{C}_{14}\text{H}_5\text{Cl}_5\text{O}_2$ . Die vorige Verbindung wird fünf Stunden mit überschüssigem Phosphorchlorid und Phosphoroxychlorid auf  $180^\circ$  erhitzt. In Benzol und heißem Eisessig leicht, in Aether schwer und noch weniger in heißem Weingeist lösliche, verfilzte und büschelförmig vereinigte haarfeine lange Nadeln, die bei  $187$  bis  $190^\circ$  schmelzen. Die Bildung des Oxytolidens aus dem Toluylen erfolgt möglicher Weise nach der Gleichung  $\text{C}_{14}\text{H}_{12} + 2\text{H}_2\text{O} + 6\text{Br} = \text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2 + 6\text{HBr}$ , welche den Wassergehalt des als Lösungsmittel angewandten Aethers in Betracht zieht. Von der Constitutionsformel des Toluy-  
lens :

Tolnylen-  
gruppe.

ausgehend geben Limpricht und Schwanert dem Oxytoliden die Strukturformel :



E. Grimaux (1) sieht in dem Verhalten des Phosphorchlorids gegen *Desoxybenzoïn* (vgl. oben Limpricht und Schwanert's Angaben) keinen genügenden Grund für die Annahme, daß es ein Alkohol sei, insofern zunächst  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cl}_2$  entstanden sein könne, welches erst durch Aus-

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 280.

Toluylen-  
gruppe.

treten von  $\text{HCl}$  in  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Cl}$  übergehe. Eben so findet Er Limpricht's und Schwannert's Ansichten über die Natur des Benzils und der Benzilsäure unzulässig, ersteres sei ein Aldehyd. Die zwei Phenylatome nimmt Er an zwei verschiedene Kohlenstoffatome angelagert. Oppenheim (1)

dagegen schlägt für die Benzilsäure die Formel  $\begin{array}{c} \text{C}\Theta.\Theta\text{H} \\ | \\ \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2.\Theta\text{H} \end{array}$

entsprechend der Glycolsäure vor. Grimaux betrachtet das Benzoin ebenfalls als Aldehyd; durch Einwirkung von Natriumamalgam in weingeistiger Lösung verwandelt es sich nach Seinen Versuchen in *Hydrobenzoin*. Es folgte hierauf eine Erwiderung von Limpricht und Schwannert (2). (Vgl. d. Ber. S. 512.)

Thionessal.

J. Dorn (3) findet, daß Thionessal ( $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{S}$ ) sich unverändert über schwach rothglühendes Eisenpulver leiten läßt; schwach rothglühendes Kupferpulver läßt die größte Menge ebenfalls unverändert und nur eine geringe Menge einer bei  $60^\circ$  schmelzenden Verbindung entsteht dabei, wahrscheinlich *Tolan*. Durch Erhitzen mit Phosphorchlorid konnte dem Thionessal der Schwefel nicht entzogen werden (im Widerspruch mit Fleischer's (4) Angaben). Phosphorchlorid und Thionessal in *offenen* Gefäßen erhitzt, liefert *Bichlorthionessal*  $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{S}$ , bei  $219^\circ$  schmelzende weiße Krystalle; beim Erhitzen in *zugeschmolzenen* Röhren wurden bis 4 At. Wasserstoff durch Chlor ersetzt, ohne daß der Schwefel aus der Verbindung austrat. Das Bichlorthionessal liefert bei Behandlung mit Salzsäure und chlors. Kali *Bichloroxylepiden* ( $\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\Theta_2$ ), bei  $178^\circ$  schmelzende weiße Nadeln, die von reducirenden Substanzen in *Bichlorlepiden* verwandelt werden, das bei  $156^\circ$  schmelzende weiße Nadeln bildet. *Tolallylsulfür*  $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{S}_2$

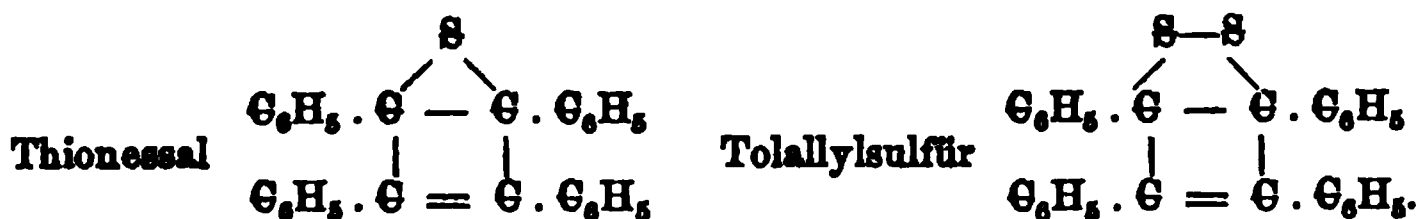
(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 318. — (2) Ebendas., 318. —

(3) Zeitschr. Chem. 1869, 597; Chem. Centr. 1870, 374; Bull. soc. chim.

[2] XIII, 261; ausführl. Ann. Chem. Pharm. CLIII, 349. — (4) Jahresber. f. 1867, 677.



läßt sich über glühendes Kupfer unverändert destilliren. Thionessal.  
 Mit Salzsäure und chlors. Kali läßt es sich sehr leicht in *Oxylepiden*  $C_{28}H_{20}O_2$  verwandeln, welches wie bekannt unter Einwirkung der verschiedensten Reductionsmittel in *Lepiden*  $C_{28}H_{20}O$  übergeht, aber das letzte Atom Sauerstoff nicht abgibt, selbst dann nicht, wenn es über glühendes Zinkpulver geleitet wird. Durch Erhitzen von *Oxylepiden* mit Phosphorchlorid und Phosphoroxychlorid erhielt Er *Pentachlorlepiden*  $C_{28}H_{15}Cl_5O$ , in Alkohol und Aether sehr schwer lösliche weiße, bei  $186^\circ$  schmelzende Krystalle. *Hexachlorlepiden*, eine gelbe amorphe Substanz, bei 80 bis  $90^\circ$  schmelzend, leicht löslich in Weingeist und Aether. *Octochlorlepiden*, ein orangegelbe amorphe Substanz, bei  $70^\circ$  erweichend, bei  $97^\circ$  schmelzend, leicht löslich in Weingeist und Aether. In den vier Verbindungen Thionessal, Tolallylsulfür, *Lepiden* und *Oxylepiden* kann man einen gemeinschaftlichen Kern  $C_{28}H_{20}$  Phenyltetrol annehmen, wodurch man folgende Constitutionsformeln erhält :



Setzt man an die Stelle je eines Atoms Schwefel ein At. Sauerstoff, so resultiren die Constitutionsformeln von *Lepiden* und *Oxylepiden*.

E. Berlin (1) liefert den Nachweis, daß der durch die Einwirkung von chlors. Kali und Salzsäure auf Thionessal entstehende Körper (2) *Oxylepiden* ist, indem er in essigs. Lösung mit Zink behandelt *Lepiden* liefert. Setzt man Brom zur Lösung des *Lepidens* in Schwefelkohlenstoff, so entsteht beim Verdunsten an einem warmen Orte *Dibromlepiden* (3), dessen Schmelzpunkt bei  $185^\circ$  beobachtet wurde. Lepiden aus Thionessal.

(1) Ann. Chem. Pharm. CLIII, 130. — (2) Vgl. Fleischer, Jahresber. f. 1867, 677. — (3) Vgl. Zinin, Jahresber. f. 1867, 417.

Einwirkung  
der Stickstoff-  
oxyde auf  
Terpene.

N. Bunge (1) hat die Einwirkung der *Stickstoffoxyde* auf *Terpene* untersucht und berichtigt zugleich eine Angabe von Cahours (2), daß Stickoxyd mit dem Terpen des Bitterfenchelöls eine Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{15}H_{24}(NO)_4$  gebe. Reines Stickoxyd bildet mit diesem Terpen *keine* Verbindung, es wird sogar von diesem kaum absorbirt. Führt man die Operation in Gegenwart von Luft aus, so bildet sich die von Cahours beschriebene Verbindung, welcher aber die Formel  $C_{10}H_{16}(N_2O_3)(?)$  zukommt. Sie entsteht eben so, wenn man das Terpen des Bitterfenchelöls mit einer Lösung von salpetrigs. Kali, zu welcher man allmählig gewöhnliche Essigsäure zusetzt, schüttelt und bildet eine aus sehr kleinen Nadeln bestehende krystallinische Masse. Ein geeignetes Reductionsmittel für diese Verbindung aufzufinden, gelang Bunge nicht. Die Angabe von Chiozza (3) über das Verhalten der in Rede stehenden Verbindung zu Schwefelammonium fand Bunge nicht bestätigt. Reine Untersalpetersäure wird reichlich vom Terpen des Bitterfenchelöls absorbirt, es bildet sich aber dabei keine krystallinische Verbindung. Wendet man bei der Darstellung der Untersalpetersäure chlorhaltiges salpeters. Bleioxyd an, so wird das Terpen des Bitterfenchelöls bald trübe und es scheidet sich ein krystallinisches Pulver ab, dessen Menge bei Zusatz von schwachem Alkohol sich vermehrt. Diese Verbindung, mit Alkohol gewaschen, ist ein fast weißes krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser, kaum löslich in absolutem Alkohol und Aether, etwas mehr löslich in Kohlenwasserstoffen und hat wahrscheinlich die Formel  $C_{10}H_{14}NO_2Cl$ . Das Terpen des Copaivabalsams giebt eine analoge Verbindung. Gewöhnliches Terpentinöl und das Terpen aus dem Copaivabalsam geben mit Essigsäure und salpetrigs. Kali behandelt keine krystallinischen Verbindungen.

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 579; Journ. d. russ. chem. Ges. 1869, 257; Bull. soc. chim. [2] XIII, 272. — (2) Ann. chim. phys. [3] II, 305. — (3) Gerhardt, Chim. org. III, 357.

A. Wahlforss (1) erhielt aus späteren Antheilen der Destillation des Finnischen Holztheers *Reten*,  $C_{18}H_{18}$ , welches mit dem von Fritzsche (2) dargestellten vollständig übereinstimmt; als Schmelzpunkt wurde 98 bis 99° beobachtet. Wird Reten mit 5 Th. Kaliumbichromat, 8 Th. englischer Schwefelsäure und  $2\frac{1}{2}$  Vol. Wasser behandelt, so entwickelt sich Kohlensäure, die Lösung wird beim Erwärmen grün. Das Reten verwandelt sich hierbei in ein ziegelrothes Pulver, von Wahlforss *Dioxyretisten* genannt, außerdem entstehen Essigsäure und Phtalsäure. Das *Dioxyretisten*  $C_{16}H_{14}O_2$  schmilzt bei 194 bis 195°, sublimirt in geringem Grade, löst sich in Alkohol, leichter in Aether und Benzin, löst sich nicht in Natronlauge, entwickelt mit Chlorbenzoyl keine Salzsäure, wird von Chromsäure nur wenig angegriffen. Es löst sich in Vitriolöl mit tief grüner Farbe. Die alkoholische Lösung wird von Kalihydrat erst tiefer roth, dann grün gefärbt. Durch Behandeln mit Brom entsteht das erste Substitutionsproduct  $C_{16}H_{13}BrO_2$ , dessen Farbe etwas heller ist, als die der Muttersubstanz. Es schmilzt bei 210 bis 212°. Durch Erhitzen von Dioxyretisten mit Zinkstaub entsteht der Kohlenwasserstoff *Retisten* ( $C_{16}H_{14}$ ), welcher als leicht erstarrendes Oel überdestillirt und sich aus Alkohol umkrystallisiren läßt. Er bildet mit Pikrinsäure eine in langen gelbrothen Nadeln krystallisirende Verbindung vom Schmelzpunkt 94°.

Reten.

A. W. Hofmann (3) hat nachgewiesen, daß der von ihm früher (4) in gasförmigem Zustand aus einer Mischung

Aldehyde.  
Methyl-  
aldehyd.

(1) Journ. d. russ. chem. Ges. 1869, 10; Zeitschr. Chem. 1869, 73; Chem. Centr. 1869, 479; Bull. soc. chim. [2] XII, 413. —

(2) Jahresber. f. 1858, 440. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 152; Berl. Acad. Ber. 1869, 362; J. pr. Chem. CVII, 414; Zeitschr. Chem. 1869, 375; Bull. soc. chim. [2] XII, 352. — (4) Jahresber. f. 1867, 388.

Methyl-  
aldehyd.

von Luft und Holzgeistdämpfen mittelst einer glühenden Platinspirale erzeugte *Methylaldehyd* sich sehr leicht polymerisirt und in die von Butlerow (1) mit dem Namen *Diozymethylen* belegte Substanz übergeht. Die von Hofmann ermittelte Dampfdichte des letzteren Körpers (2) ergab sich im Mittel von drei Versuchen zu 1,037, so daß also die Molecularformel desselben im *Dampfszustand*  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  ist, und er mithin als Methylaldehyd oder Methylenoxyd bezeichnet werden kann. Der *starre* Körper, in welchen der gasförmige Methylaldehyd allmähig übergeht, hat wahrscheinlich die dreifache Moleculargröße. Er geht beim Erhitzen in den wahren Methylaldehyd über. Durch Schwefelwasserstoff verwandelt er sich in den früher wiederholt beschriebenen Sulfaldehyd (3). Versetzt man die alkoholische Lösung des Schwefelkörpers mit überschüssigem Silbernitrat und krystallisirt den Niederschlag aus einer siedenden Lösung von Silbernitrat um, so erhält man feine Nadeln von der Zusammensetzung  $\text{C}_3\text{H}_6\text{S} \cdot \text{AgNO}_3$ . Wird er aber aus reinem Wasser umkrystallisirt, so erhält man schön irisirende Blättchen von der Formel  $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_2 \cdot \text{AgNO}_3$ . Durch Kochen der Lösung des Schwefelkörpers mit Platinchlorid erhält man einen krystallinischen Niederschlag von der Formel  $2 \text{C}_3\text{H}_6\text{S}_2 \cdot \text{PtCl}_4$ . Hofmann nimmt hiernach an, daß der Sulfaldehyd die Molecularformel  $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_2$  habe und somit auch der starre Methylaldehyd  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$  sei.

Schließlich erwähnt Hofmann noch, daß das Hexamethylenamin durch Einwirkung von Säuren wieder in Ammoniak und Methylaldehyd verwandelt wird.

Aldehyd.

G. Krämer und A. Pinner (4) fanden in dem bei der Rectification des Rohspiritus zuerst übergehenden An-

(1) Jahresber. f. 1859, 476. — (2) Auch Butlerow hat später (Zeitschr. Chem. 1869, 90) Seine frühere Bestimmung der Dampfdichte als irrthümlich anerkannt und sie bei wiederholter Bestimmung zu 1,06 gefunden. — (3) Jahresber. f. 1856, 294; f. 1862, 434; f. 1867, 389. — (4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 403.

theil, dem sog. *Vorlauf*, *Aldehyd*  $C_2H_4O$  in beträchtlicher Menge, ferner eine bei etwa  $77^\circ$  siedende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, welche eine lose Verbindung von Aldehyd und Alkohol zu sein schien, endlich *Acetal* in großer Menge. Im Rückstand der Rectification blieb an Essigsäure gebunden eine stechend riechende, ölarartige Base.

Schloemilch (1) macht die vorläufige Mittheilung, daß Aldehyddämpfe, über glühenden Aetzkalk geleitet, neben vielen anderen Producten *Aceton* liefern.

Durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf *Dichloraldehyd*  $CHCl_2 \cdot CHO$  erhielt E. Paterno (2) statt der erwarteten Verbindung  $CHCl_2 \cdot CHCl_2$  ein bei  $250^\circ$  unter theilweiser Zersetzung siedendes Product von der Formel  $C_4H_4Cl_6O$ . Es ist schwerer als Wasser, in Weingeist oder Aether löslich und riecht angreifend. Durch weingeistige Kalilauge wird es unter Abscheidung von Chlorkalium und lebhafter Wärmeentwicklung in ein schweres, bei  $196^\circ$  siedendes Oel, von aromatischem Geruch und der Zusammensetzung  $C_4H_2Cl_4O$  verwandelt. Diese Verbindung vereinigt sich direct mit Brom zu bei  $60^\circ$  schmelzenden Krystallen von der Zusammensetzung  $C_4H_2Cl_4Br_4O$ , wonach sie als *Tetrabromtetrachloräther* betrachtet werden. Obige Chlorverbindung wäre nach Analogie als *Hexachloräther* zu bezeichnen, die Verbindung  $C_4H_2Cl_4O$  entspreche der Chloroxethose (3) Malaguti's. Der Dichloraldehyd verwandelt sich beim Erwärmen mit dem gleichen Volum rauchender Salpetersäure in *Dichloressigsäure*  $C_2H_2Cl_2O_2$ , welche durch fractionirte Destillation als bei  $194,5$  bis  $195^\circ$  siedende Flüssigkeit erhalten wurde, der daraus dargestellte Dichloressigäther kochte bei  $155^\circ$ .

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 336. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 398. — (3) Compt. rend. XIX, 579; Gmelin's Handbuch, vierte Aufl., IV, 913.

Chloral-  
hydrat.

O. Liebreich (1) hat die interessante Entdeckung gemacht, daß das *Chloralhydrat*, in den Magen von Thieren oder Menschen gebracht, oder subcutan injicirt, vollkommene Anästhesie zu erzeugen vermag. Er nimmt an, daß es in dem Blutlauf allmählig unter Bildung von Chloroform zerlegt werde, und daß letzteres anästhesirend wirke.

Roussin (2) erhielt durch Einleiten von Chlorgas in absoluten Alkohol bis zur Sättigung, zuletzt bei Kochhitze, beim Erkalten eine Krystallmasse, welche ausgepresst und über etwas Kreide rectificirt wurde. Das Destillat erstarrt zu weissen, harten und zerreiblichen Nadeln. Es schmeckt zuerst süß, dann scharf. Es schmilzt bei  $56^{\circ}$  und kocht bei  $145^{\circ}$  ( $115^{\circ}$ ?). In Wasser ist es sehr leicht löslich, auch in Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol löst es sich. Dieser für Chloralhydrat gehaltene Körper ist aber nach Versuchen von J. Personne (3) *Chloralalkoholat*  $C_2HCl_3O + C_2H_5O$ . Es gab bei der Analyse nur 54,9 pC. Chlor, und bei der Destillation mit Kalilauge, neben Chloroform, *Weingeist*. Personne stellte endlich dieselbe Verbindung aus wasserfreiem Chloral und Weingeist dar. (Schmelzpunkt  $50^{\circ}$ .)

J. Thomsen (4) stellt das Chloralhydrat nach folgendem Verfahren dar. Völlig entwässerter Weingeist wird erst in der Kälte, hierauf in der Wärme mit Chlor gesättigt; man läßt zum Austreiben der Salzsäure längere Zeit kochen, sättigt hierauf mit kohlens. Kalk, versetzt mit etwas Chlorcalcium und rectificirt. Das bei  $110$  bis  $115^{\circ}$  Uebergehende sei Chloralhydrat. Sein Siedepunkt ist  $115^{\circ}$  bei 755 MM. Bar., sein Erstarrungspunkt  $40^{\circ},2$ . Schon wenig Wasser erniedrigt den Erstarrungspunkt beträcht-

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 268; Compt. rend. LXIX, 486. — (2) Compt. rend. LXIX, 1144; Zeitschr. Chem. 1870, 96. — (3) Compt. rend. LXIX, 1363; Zeitschr. Chem. 1870, 172. — (4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 597; Chem. Centr. 1869, 1037; Zeitschr. Chem. 1870, 156.

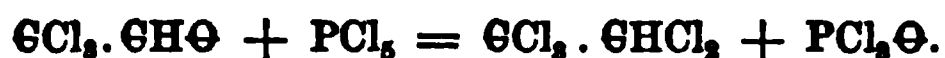
lich. Auch diese Verbindung ist offenbar kein Chloralhydrat, dessen Siedepunkt bei  $91^{\circ}$  liegt, sondern *Chloralalkoholat*.

Chloral-  
hydrat.

D. Müller und R. Paul (1) theilen mit, daß Sie durch langes Einleiten eines starken Stroms trockenen Chlorgases in absoluten Alkohol zuletzt eine feste weiße krystallinische Masse erhielten, welche Sie sublimirten. Sie glauben, auf diese Weise Chloralhydrat erhalten zu haben; offenbar war die Substanz vielmehr Chloralalkoholat.

E. Paterno (2) erhielt durch Behandlung von *Chloral* mit Phosphorchlorid *fünffach-gechlortes Dimethyl*  $\text{C}_2\text{HCl}_5$  :

Chloral.



Es ist ein farbloses, chloroformartig riechendes Oel, das bei  $158^{\circ}$  siedet. Spec. Gew. 1,71 bei  $0^{\circ}$  und 1,69 bei  $13^{\circ}$ . Es erstarrt noch nicht bei  $-18^{\circ}$ , aber in der durch Verdampfen schwefliger Säure hervorgebrachten Kälte. Neben obiger Verbindung tritt in geringer Menge ein Körper in Krystallschuppen auf, der mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist. Paterno spricht sich dahin aus, daß obiges *fünffach-gechlorte Dimethyl* mit dem vierfach-gechlorten Aethylchlorid und dem von Regnault aus Aethylenchlorid dargestellten Product identisch sei. Dagegen sei der von Hübner (3) aus Acetylchlorid dargestellte, bei  $180^{\circ}$  schmelzende krystallinische Körper nicht  $\text{C}_2\text{HCl}_5$ , sondern  $\text{C}_2\text{Cl}_6$ . Durch Erhitzen der Verbindung  $\text{C}_2\text{HCl}_5$  mit Phosphorchlorid in zugeschmolzenen Röhren auf  $250^{\circ}$  verwandelt sie sich vollständig in Anderthalbfach-Chlorkohlenstoff. Dasselbe geschieht, wenn man sie in reinen, mit Chlorgas gefüllten Kolben dem Sonnenschein aussetzt.

E. Steinauer (4) stellte durch continuirliches Ein-

Bromal-  
hydrat.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 541. — (2) Compt. rend. LXVIII, 450; Ann. Chem. Pharm. CLI, 116; Zeitschr. Chem. 1869, 245; Chem. Centr. 1869, 540; Bull. soc. chim. [2] XI, 485. — (3) Jahresber. f. 1861, 436. — (4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 645.

führen von Brom in Alkohol mittelst eines Kohlensäurestroms *Bromalhydrat* in langen Krystallen dar. Es wirkte auf den thierischen Organismus ähnlich wie Chloral.

Propion-  
aldehyd.

Der *Propionaldehyd*  $C_3H_6O$  siedet nach Chancel's Versuchen (1) bei 61 bis 62°. Er ist in Wasser weniger leicht löslich als Aceton. Mit zweifach-schwefl. Kali entsteht die Verbindung  $C_3H_6O \cdot SO_2HNa + H_2O$ , welche sich schon unterhalb 100° zersetzt.

Valeral.

Nach einer kurzen Mittheilung von A. Borodin (2) werden beim Erhitzen von *Valeral* und *Oenanthol* in zugeschmolzenen Röhren bis gegen 240° unter Abscheidung von Wasser *Condensationsproducte* erhalten. Aus dem *Valeral* wurden durch fractionirte Destillation zwei öartige Flüssigkeiten erhalten, eine bei 195 bis 200° siedend, die andere gegen 300° siedend. Erstere entspricht der Formel  $C_{10}H_{18}O$ , und die zweite scheint ein Polymeres der ersteren zu sein.

Acrolein.

E. Mulder (3) fand, daß beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in das durch Erhitzen von Glycerin mit saurem schwefels. Kali erhaltene Destillat ein blaßgelbes Oel sich abscheidet, das beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure harzartig erstarrt. Die Analyse ergab darin 40,4 pC. Kohlenstoff, 6,75 pC. Wasserstoff und 23,55 pC. Schwefel, woraus sich keine einfache Formel ableiten läßt.

Croton-  
aldehyd.

A. Kekulé (4) fand, daß der von A. Bauer (5) aus Aldehyd durch Einwirkung von Chlorzink erhaltene sog. *Acraldehyd* durchaus nicht etwa dem Aldehyd isomer ist, sondern daß seine Zusammensetzung vielmehr der Formel  $C_4H_6O$  entspricht. Es ist der Aldehyd der *Crotonsäure*, in welche er schon durch freiwillige Oxydation an der Luft sich verwandelt. Dieselbe bei 73° schmelzende

(1) In der S. 358 angeführten Abhandlung. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 552; Journ. d. russ. chem. Ges. 1869, 214. — (3) Zeitschr. Chem. 1869, 59. — (4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 365; Zeitschr. Chem. 1869, 852; Chem. Centr. 1869, 852. — (5) Jahresber. f. 1860, 436.

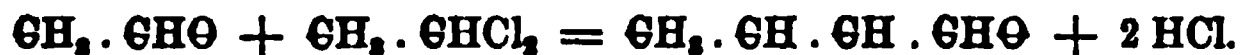


Crotonsäure erhält man auch durch Kochen mit Silberoxyd. Bei der Behandlung mit Phosphorchlorid liefert er ein Bichlorid  $C_4H_6Cl_2$  in Gestalt einer bei 125 bis 127° siedenden, ätherisch riechenden Flüssigkeit, von 1,131 spec. Gewicht. Alkoholische Kalilauge eliminirt daraus einen Theil des Chlors. Der Crotonaldehyd ist schon von Lieben (1) durch Erhitzen von Aldehyd mit einer Lösung von ameisens. Kali auf 100° erhalten worden. Derselbe entsteht auch bei gemäßigter Einwirkung verdünnter Salzsäure auf Aldehyd. Er siedet bei 103 bis 105°. Die Entstehung desselben erklärt sich nach folgendem Schema :

Croton-  
aldehyd.

Der Crotonaldehyd scheidet beim Sättigen mit Salzsäure bald weisse Krystalle von *Chlorbuttersäurealdehyd*  $C_4H_7Cl\Theta$  aus. Dieser ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist, schmilzt bei 96 bis 97° und ist mit Wasserdämpfen kaum flüchtig. Dieselbe Verbindung entsteht auch bei der Einwirkung von Salzsäure auf Aldehyd, gewöhnlich gemengt mit einem anderen, mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Körper, der in grossen wohlausgebildeten Krystallen erhalten wird. Die Zusammensetzung des letzteren entspricht der Formel  $C_{10}H_{18}Cl_2\Theta_3$ .

E. Paterno und D. Amato (2) wollen durch Erhitzen von Aethylidenchlorid mit Aldehyd neben anderen Producten hauptsächlich *Crotonaldehyd* erhalten haben, für welche Bildungsweise Sie folgende Gleichung aufstellen :



(1) Jahresber. f. 1860, 311. — (2) Compt. rend. LXIX, 479; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 559; J. pr. Chem. CVII, 507; Zeitschr. Chem. 1869, 637; Chem. Centr. 1869, 853; Bull. soc. chim. [2] XIII, 155.

Wie in nächstem Bericht näher angegeben wird, findet jedoch zwischen reinem Aethylidenchlorid und Aldehyd keine Einwirkung statt, und nur die Gegenwart von Salzsäure bedingt die Bildung von Crotonaldehyd aus Aldehyd.

Nach einer Mittheilung von L. Henry (1) ist es ihm gelungen, folgende Chlorderivate des Salicylaldehyds darzustellen:



Läset man Salicylaldehyd auf Phosphorchlorid tropfen, so erhält man unter starker Entwicklung von Salzsäuregas eine schwach gefärbte Flüssigkeit, welche nach dem Schütteln mit Wasser durch Auflösen in kochendem Weingeist oder Aether gereinigt, die als *zweifach-gechlortes Kresol*  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{GCl}_2\text{H}(\text{OH})$  zu bezeichnende Substanz liefert. Sie bildet ziemlich große harte und zerbrechliche farblose Prismen, schmilzt bei  $82^\circ$ , löst sich in kaltem Weingeist kaum, ungemein leicht in Aether oder Schwefelkohlenstoff. Ihre alkoholische Lösung färbt Eisenchlorid dunkelroth. Durch Erhitzen mit Wasser auf  $170^\circ$  liefert sie wieder Salicylaldehyd. Sie ist nicht unzersetzt flüchtig. Durch Phosphorchlorid wird sie in *Dreifach-Chlortoluol*  $\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_3$  verwandelt. Dieses ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,413 spec. Gew. bei  $9^\circ$ , die bei  $227$  bis  $228^\circ$  siedet. Es riecht stark, terpentinölartig. In ätherischer Lösung giebt es mit Brom eine krystallisirte Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{BrCl} \cdot \text{CHCl}_2$ . Schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher in der Wärme, verwandelt es sich mit Wasser in *Meta-chlorsalicylaldehyd*  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{CHO}$ . Am besten erhitzt man es mit Wasser auf  $170^\circ$  und destillirt den Aldehyd mit Wasserdämpfen über. Man erhält ihn so als farbloses,

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 185; Instit. 1869, 244; Zeitschr. Chem. 1869, 371; Bull. soc. chim. [2] XII, 408.

bittermandelölartig riechendes Oel von 1,29 spec. Gew. bei 8°, das zwischen 210 und 220° unzersetzt siedet. Er vereinigt sich mit zweifach-schweflgs. Natron zu einer krystallisirten Verbindung. Nach dem Auflösen in rauchender Salpetersäure fällt Wasser *Mononitrochlorsalicylaldehyd*  $C_6H_5(NO_2)Cl.GH\Theta$ , welcher aus Weingeist in kleinen Nadeln krystallisirt.

Salicyl-  
aldehyd.

Durch Behandlung mit chroms. Kali und Schwefelsäure giebt der Aldehyd (oder direct das Dreifach-Chlor-toluol) Chlorsalylsäure  $C_6H_4Cl.G\Theta_2H$ , wodurch er sich von anderen Isomeren unterscheidet.

In einer folgenden Abhandlung (1) beschreibt L. Henry das Verhalten des Salicylaldehyds gegen Phosphorbromid, welches von dem des Chlorids wesentlich abweicht. Es wirkt bei gewöhnlicher Temperatur heftig ein; nach der Behandlung mit Wasser und dem Umkrystallisiren des Rückstands aus Aether erhält man *Monobromsalicylaldehyd*  $C_6H_4Br(\Theta H).G\Theta H$  in zu Büscheln gruppirten Blättchen, die bei 98 bis 99° schmelzen. Ihre alkoholische Lösung färbt Eisenchlorid violett.

Durch Behandlung einer weingeistigen Lösung von Anisaldehyd mit Natriumamalgam erhielt C. Saytzeff (2) Krystalle von der Zusammensetzung  $C_{16}H_{18}\Theta_4$ . Derselbe berichtet jetzt (3) über weitere Versuche mit diesem nun als *Anispinakon* bezeichneten Körper, welche A. I. Samodsky ausführte. Durch Behandlung mit Zink und Salzsäure wird das Anispinakon, ebenso wie der Anisaldehyd für sich, in farblose Krystalle verwandelt, die bei 215° schmelzen, in Aether unlöslich, in Weingeist nur sehr schwer löslich sind. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel  $C_{16}H_{16}\Theta_3$ , wonach sie sich durch Mindergehalt von 1 Mol. Wasser von der des Pinakons unterscheidet.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 274; Instit. 1869, 279; Zeitschr. Chem. 1869, 478. — (2) Jahresber. f. 1867, 445. — (3) Zeitschr. Chem. 1868, 643.

Anisaldehyd.

A. Rossel (1) theilt die Resultate einiger Versuche mit *Anisaldehyd* mit. Er stellte ihn aus Anisöl durch Oxydation mit einer kalten Mischung von 2 Th. chroms. Kali, 3 Th. concentrirter Schwefelsäure und 8 (oder  $8\frac{1}{2}$ ) Th. Wasser auf 1 Th. Oel dar. Nachdem sich durch Selbsterhitzung die Temperatur der Mischung auf 70 bis 80° erhöht hat und die Oxydation beendigt ist, setzt man das gleiche Volum Wasser zu und destillirt. Der rohe Anisaldehyd wird durch Schütteln mit zweifach-schweflgs. Natron in die krystallinische Verbindung übergeführt und daraus mit kohlen. Natron rein abgeschieden. Dieser zeigte das spec. Gew. 1,1228 bei 18° und kochte bei 247 bis 248° (bei 733,5 MM. Druck).

Beim Zusammenstehen mit sehr verdünntem Weingeist und etwas Cyankalium bildeten sich allmählig Krystalle, die dem Anisaldehyd isomer waren und als *Anisoïn* (nach Analogie mit Benzoïn) bezeichnet werden. Wahrscheinlich ist ihre Moleculargröße  $C_{16}H_{16}O_4$ . Es krystallisirt in farblosen und geruchlosen Nadeln (sechseitigen Prismen), die bei 109 bis 110° schmelzen, von Wasser kaum, von Weingeist oder Aether in der Kälte schwer, in der Hitze leicht gelöst werden. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es zu einer beim Erwärmen erst gelben, dann aber bei stärkerem Erhitzen purpurrothen Flüssigkeit gelöst. Beim Erwärmen mit weingeistiger Kalilauge färbt es sich vorübergehend violett.

Zu einer Mischung von Anisaldehyd mit wenig Wasser wurde Natriumamalgam gebracht, ohne daß eine Wasserstoffentwicklung eintrat. Der Aldehyd verwandelte sich in eine gelbliche zähe Masse, welche zum Theil in Aether löslich war, während ein anderer als *Hydranisoïn*  $C_{16}H_{16}O_4$  bezeichneter Körper in cholesterinartigen Schup-

(1) Ann. Chem Pharm. CLI, 25; Zeitschr. Chem. 1869, 562; Bull. soc. chim. [2] XIII, 273.

pen hinterblieb. Aus heißem Weingeist umkrystallisirt <sup>Anisaldehyd.</sup> wurde es in glänzenden rhombischen Tafeln, mit Winkeln von 123 und 57°, erhalten. Es schmilzt bei 168° und erstarrt wieder krystallinisch. Stärker erhitzt zieht es sich an der Wand des Gefäßes in die Höhe. Wasser und Aether lösen es in der Kälte kaum, in der Siedhitze etwas. Weingeist löst es reichlich beim Kochen. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen werden die Krystalle erst schwarz, lösen sich hierauf mit vorübergehend blauer Farbe zu einer kirschrothen Flüssigkeit, die beim Erwärmen nicht violett wird. Durch Kochen mit chroms. Kali und verdünnter Schwefelsäure wird es in Anisaldehyd und Anissäure verwandelt. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht es unter Austreten von 1 Mol. Wasser in *Desoxyanisoin*  $C_{16}H_{16}O_8$  über, welches schon bei 95° schmilzt, in büschelförmig verwachsenen Nadeln krystallisirt und nicht nur in Weingeist, sondern auch in Aether leicht löslich ist. Es wird durch Chromsäure ebenfalls wieder in Anisaldehyd übergeführt. Vgl. S. 509.

Die ätherische Lösung der aus Anisaldehyd mit Natriumamalgam entstandenen Producte hinterließ beim Verdunsten ein Gemenge einer ölartigen Flüssigkeit (wahrscheinlich Anisalkohol) mit Krystallen, welche durch Abpressen und Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gereinigt wurden. Sie stellen eine als *Isohydranisoin* bezeichnete Modification des Hydranisoin's dar. Es bildet kleine, voluminöse glänzende Prismen, schmilzt bei 110°, ist in Aether und Weingeist leicht löslich, in siedendem Wasser leichter löslich als letzteres. Es zeigt einen an Anisöl erinnernden Geruch. Im Uebrigen verhält es sich dem Hydranisoin ähnlich.

Nach dem Schütteln von Anisaldehyd mit *trockenem* Natriumamalgam wurde auf Zusatz von Wasser ebenfalls vorwiegend Hydranisoin und weniger Isohydranisoin erhalten, zugleich aber enthielt die Lösung *Anissäure*.

**Anisaldehyd.**

Durch Erhitzen von Anisaldehyd mit Acetylchlorid auf 150° wurde neben etwas Anissäure eine in Wasser, Wein-geist, Aether und Natronlauge unlösliche Masse erhalten, welche als *Anishumin* bezeichnet wird. Ihre Zusammensetzung entsprach der Formel  $C_{18}H_{14}O_3$ , welche sich in folgender Weise ableiten läßt :



Die Constitutionsformeln der erwähnten Körper lassen sich von denen der Stilbenreihe, durch Vertretung von H im Benzolkern durch  $CH_2$ , herleiten, wofür Rossel folgende von Städeler aufgestellte Formeln anführt, Welcher sie mit den Aethylenverbindungen vergleicht (vgl. S. 498) :

Aethylen	Aethylenoxyd	Aethylenalkohol	Glycolaldehyd
$\begin{array}{c} CH_2 \\    \\ CH_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_2 \\   \\ CH_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_2 \cdot OH \\   \\ CH_2 \cdot OH \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_2 \cdot OH \\   \\ CH_2 \cdot OH \end{array}$
Stilben	Desoxybenzoïn	Hydrobenzoïn	Benzoïn
$\begin{array}{c} C(C_6H_5)_2 \\    \\ CH_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} C(C_6H_5)_2 \\   \\ CH_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} C(C_6H_5)_2 \cdot OH \\   \\ CH_2 \cdot OH \end{array}$	$\begin{array}{c} C(C_6H_5)_2 \cdot OH \\   \\ CH_2 \cdot OH \end{array}$

**Acetone.**

Der ausführlichen Abhandlung von C. Friedel (1) über Acetone und Aldehyde, deren wichtigste Resultate schon in früheren Berichten mitgetheilt wurden, entnehmen wir noch folgende neue Angaben.

Das durch Behandlung von Aceton mit Natriumamal-gam neben Isopropylalkohol stets auftretende *Pina-kon*  $C_{12}H_{14}O_2$  destillirt bei vorsichtig geleiteter Rectification zwischen 175 bis 190°, wird zunächst als Flüssigkeit erhalten (im Zustand der Ueberschmelzung), erstarrt aber beim Reiben mit einem Glasstab, wobei sich seine Temperatur auf 42° erhöht. Die Krystallwasserverbindung  $C_{12}H_{14}O_2$

(1) Ann. chim. phys. [4] XVI, 310 bis 407.

+ 6 H<sub>2</sub>O krystallisirt in Blättchen des quadratischen Systems. Durch Behandlung mit Chlorwasserstoffgas in der Kälte giebt es ein chlorhaltiges Product, woraus durch Kali ein ätherisch und campherartig riechendes Oel (1) von der Zusammensetzung C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O abgeschieden wird.

Phosphorchlorid wirkt heftig auf Pinakon ein und bildet, wie es scheint, einen Körper von der Formel C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>, der aber bei der Destillation sich theilweise zersetzte. Durch Natrium scheint es in ein Hexylen verwandelt zu werden. Friedel giebt hiernach dem Pinakon folgende

Formel : 
$$\begin{array}{c} (H_3C)_2 - C - OH \\ | \\ (H_3C)_2 - C - OH \end{array}$$
 und betrachtet es als ein Isoglycol.

Durch Behandlung von *Methyl-Butyryl* C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> · C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O, welches durch Destillation einer Mischung von butters. und essigs. Kalk als eine zwischen 105 und 115° siedende Flüssigkeit von 0,837 spec. Gew. bei 0° erhalten wurde, mit Natrium (in Gegenwart von etwas Wasser), stellte Friedel einen *Isamylalkohol* C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O dar, der bei 120 bis 123° siedete und im Geruch dem Methylbutyryl glich. Seiner Bildungsweise nach erhält er die Formel : C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> · C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(OH) · C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> · C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Friedel vermuthet, daß er mit dem von Wurtz aus Aethylallyl (2) dargestellten Alkohol identisch ist. Das daraus dargestellte Jodid C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>J kochte bei 145 bis 147°. Durch Einwirkung auf essigs. Silber wurde hieraus, neben bei 40° siedendem Amylen, ein bei 130 bis 135° siedender essigs. Amyläther C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>O · C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O von angenehmem ätherischem Geruch erhalten.

Neben diesem Alkohol entstand auch ein *Pinakon*, das bei 220 bis 225° siedete, aber nicht rein erhalten wurde. Das *Butyron* wird durch nascirenden Wasserstoff in einen

(1) Vgl. Fittig, Jahresber. f. 1859, 347 Note. — (2) Jahresber. f. 1868, 446.

Alkohol verwandelt, dessen Jodid siedet.

J. Wislicenus (1) theilt vorläufige Handlung von Aceton mit Schwefelphosphor Resultate mit. Beide wirken energisch, doch unterstützt man zuletzt die Reactionen im Wasserbad. Man erhält zwei obere durch fractionirte Destillation von Aceton bezeichnete Flüssigkeit von der die obere siedet. Es siedet bei 183 bis 185° (corr.), 1,508, bringt auf der Haut Brennen hervor, Augen heftig angreifende Dämpfe. Es mischt sich mit Wasser, aber mit Weingeist oder Aether. Mit Quecksilberchlorid giebt es einen Niederschlag.

Die untere Schichte, die bei obiger Behandlung entsteht, besteht hauptsächlich aus ätherartiger phosphoriger Säure und etwas Duplo-

---

Bei der Einwirkung von trockenem Phosphor auf ein Gemenge von Fettsäuren mit Aether erhielt A. Saytzev (2) Säureradicale. So z. B. aus Essigsäure Aethylalkohol. Er führt vorläufige Resultate an. Linnemann (3) hat diese Umwandlung ausgeführt unter Anwendung von Phosphorsäureanhydriden.

V. Meyer (4) erhielt durch Einwirkung von Kohlensäureäther auf eine alkohol-

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 324. — (2) Zeit-  
 (3) Jahresber. f. 1868, 418. — (4) Ber. d. d. Chem. Ges. 1897; Zeitschr. Chem. 1869, 542.



eine als *Dicarbothionsäure - Aethyläther* bezeichnete Verbindung. Sie scheidet sich

Wasser als farbloses Oel, von charakteristisch ab, siedet bei  $180^{\circ}$  unter theilweiser und wird von Barytwasser, sowie von Wein-  
säure, unter Fällung der Carbonate und Geruchs nach Schwefeläthyl zerlegt.

) hat unter den bei der trockenen Destillation auftretenden Säuren, neben der in gröss-  
handenen Essigsäure, kleine Quantitäten von grössere von *Propionsäure*, *Buttersäure*, *Valeriansäure* und *Capronsäure* nachgewiesen. Die schwierig

Petit, Kkuren  
im Holzentig.

Mutterlauge des essigs. Natrons schied auf Schwefelsäure die Säuren in Gestalt einer ölige ab. Sie wurden in Aethyläther übergeführt durch fractionirte Destillation getrennt und Portionen mit Barythydrat zersetzt. Durch Auflösung der krystallisirten Salze wurde die Reine festgestellt.

ed (2) berichtet über die *Bleisalze der Ameisensäure*, dass das *neutrale* Salz in ungefähr

Ameisensäure,  
Bismut.

Wasser und  $5\frac{1}{2}$  Th. kochendem Wasser in anhaltendem Kochen mit Wasser verliert seiner Säure. Die *basischen* Salze, welche in Wasser löslich sind und kein Krystallwasser enthalten, aus neutralem Salz durch Erwärmen der Lösung mit der zu ihrer Bildung nöthigen Menge Sauerstoff dargestellt. Das *zweifach-basische*  $(\text{HO})_2\text{Pb}$  wurde in farblosen glänzenden Krystallen von alkalischer Reaction erhalten. Es

id. LXVIII, 1222; Zeitschr. Chem. 1869, 445; Chem.  
— (2) Aus Kong. Danske Videnskabsnæstelskabets  
ber. Chem. CVIII, 1; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1870,  
1870, 171; Bull. soc. chim. [3] XIII, 513.

es sich in  $58\frac{1}{2}$  Th. kaltem und in Wasser; in Weingeist ist es ganz unlöslich. *Vierfach-basisches Salz*  $2\text{PbO}(\text{CHO}_2)_2\text{PbO}$  bildet feine, seidenglänzende Nadeln, löst sich in kaltem und  $7\frac{1}{2}$  Th. kochendem Weingeist wird es aus der Lösung gesammelt. Eine Lösung von Bleioxyd enthält dieselbe auf 1 Aeq. Bleioxyd. Ebenso zeigte der beim basischen Bleisalz mit Bleioxyd entstehende unveränderte Bleioxyd, farblose Nadeln von vierfach-basischem Bleisalz, welche in kaltem Wasser, wenn auch schwerer, löslich waren (in Weingeist wird es aus der Lösung gesammelt).

Setzt man eine Lösung von zweifach-basischem Bleisalz zu einer warmen Lösung von Bleioxyd, so entsteht ein weißer, voluminöser, krystallinischer Niederschlag  $\text{PbO} \cdot \text{SO}_4\text{Pb}$ , der in Wasser unlöslich ist. Beim Erhitzen schmilzt er, wird er wird er weiß. Ähnlich wie das Bleisalz verhält sich das selen. Natron.

Durch Erhitzen von Aethylenbromid und Brom (1 Mol.) mit dem gleichen Gewicht W. Glöckner (1) neben Kohlenstoff und einer schwarzen kohligen Masse wird ein *Bromäthylenbromid*  $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2$  in reiner Form dargestellt, indem man in einem Zinkgefäß 16 Th. Kalihydrat in Wasser auf  $0^\circ$  abkühlt, 46 Th. Aethylenbromid zusetzt, die Kältemischung entfernt und

(1) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 107; Chem. Central-Dissertation. Marburg 1869; Chem. Central-Zeitung. 1870, 121; Bull. soc. chim. [2] XIII,

sich entwickelnde Bromäthylen  $C_2H_2Br$  unter Wasser geschichtet, eintreten läßt. Es gereinigten Monobromäthylenbromids 188° beobachtet. Diese Verbindung wird mit dem 3- bis 4-fachen Volumen Wasser in Röhren auf 180° ungemein schwer angehen statt des Wassers absoluten Alkohol sehr leicht eine bei etwa 27° siedende Verbindung bestehend aus Aether und Bromäthyl, product; außerdem noch ein bromhaltiges Gas vom Siedepunkt 27°, vielleicht  $C_2H_2BrO$ , Gleichung :



Die Verbindung liefert bei Zusatz einer concentrirten sauren schwefl. Ammoniak und wenig Wasser stehenlassen eine leicht lösliche, in schön gelblich-braune Verbindung.

Die Verbindung von Bromäthylenbromid (2 Mol.) mit Wasser (1 Mol.) nebst Weingeist auf 150° liefert es Bromacetylen, bei Luftzutritt aber auch Acetaldehyd. Diese Säure entsteht leicht, wenn gebromtem Acetylen in Weingeist der Luft ausgesetzt wird :



Die Oxidation des Dibromäthylens  $C_2H_2Br_2$  mit Wasser oder Weingeist auf 180° liefert eine gelblich gefärbte Verbindung.

Die Verbindung (1) beschreibt einige Versuche, die angestellt hat. Die Aethylverbindung zerfällt aus Natriummercaptid und Acetylen, welches, wurde tropfenweise zu gekühlter Luft, 1,2 spec. Gew. mit dem gleichen Volum



mit Wasser

,e.

ologen Glic  
is. Aethyle  
stellt. Ihre  
as *Natrium*  
neuen org  
sen zu mlt  
n und giel  
 $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{array} \right.$  de  
reitere Stüt  
ng des Zin  
rie das M

Bemerkun  
erthigen N  
seien. D  
nwerthig is  
hyl sei ein  
yl nach de  
natraceto  
kern studir  
s erhaltene  
klyn'sche  
ern müsse  
ickelt J. 1

deutsch. che  
Lond. R. Sc  
858; Ber.

Seine Ansichten über  
und Duppa (1) bei der  
essigäther und darauf folgende  
altenen Producte. Zuerst  
a Natrium in Natriumtr

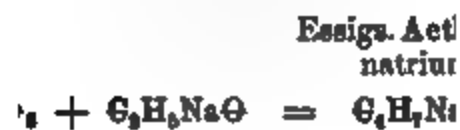


zwischen dem über  
heil des Natriumtriacet  
nung in Essigsäure-Ae  
Dieses Gemenge, nebst  
die bienenwachsartige k  
uppa. Bei der Einwir  
entstehe aus dem Na  
und Duppa als Ac  
chnete Product  $C_{10}H_{16}O_2$   
nnatrium aber entstehe

Verbindung  $C_{10}H_{16}O_2$   
(n Fr. u. D.) nach folg



gibt Wanklyn für  
Bildungsweise des B  
von Aethylacetonkohlen  
Essigäther) folgende Gl



yn hofft aus der analo  
 $C_{10}H_{16}O_2$  den von Fra  
Capronsäureäther zu ei

wäre nun zunächst von Interesse, das von W a n-  
 ei diesen Reactionen stets in Rechnung gezogene  
 re-Aethylennatrium, das in seiner Zusammen-  
 mit dem von Frankland und Duppa gleichfalls  
 nommenen *Natriumessigäther*  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Na} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$   
 immt, genauer kennen zu lernen. Der ganze Un-  
 zwischen beiden Auffassungen ist der, daß  
 yn in dem *Aethyl*, Frankland und Duppa in  
 tyl eine Vertretung von Wasserstoff durch Na-  
 nehmen.

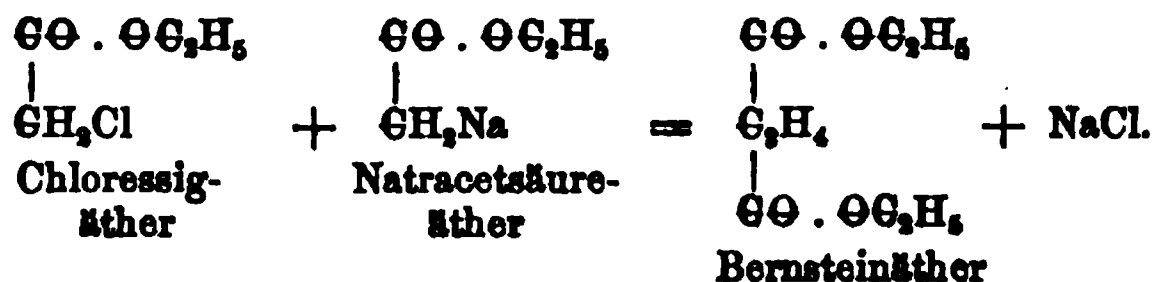
der Voraussetzung, daß durch Einwirkung des  
 auf Essigäther neben anderen Verbindungen auch,  
 ankland und Duppa (1) annahmen, Natracet-  
 er  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NaCO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$  gebildet werde, hat A.  
 cke (1) auf die Lösung des Natriums in Essig-  
 viel Monochloressigäther wirken lassen, daß das  
 thaltene Chlor zur Sättigung des angewendeten  
 hinreichte, indem Er annahm, daß hierbei Bern-  
 e entstehen werde. Die Reaction erfolgte mit  
 Heftigkeit. Die durch Behandlung mit Natron-  
 den Aethern entstandenen Natronsalze waren als-  
 Weingeist theils leicht, theils schwerer löslich.  
 schwerer löslichen Theil erhielt Noeldecke  
*säure*, deren Schmelzpunkt bei  $180^\circ$  beobachtet  
 Ein Theil der Säure erfordert 16,9 Theile Was-  
 $18^\circ$  zur Lösung [nahe übereinstimmend mit der  
 von Carius (2) und von Berthelot (3)]. Zur  
 wurden das Silber-, Blei- und Barytsalz dargestellt  
 den Salzen der gewöhnlichen Bernsteinsäure über-  
 end gefunden.

Chloressig-  
 äther und  
 Natracet-  
 äther.

in. Chem. Pharm. CXLIX, 224; Chem. Centr. 1869, 385. —  
 ver. f. 1866, 564 (Note). — (3) Berthelot giebt an (Compt.  
 R., 406), daß 1 Th. Bernsteinsäure bei  $15^\circ$  in 16,4 Th. Wasser

Chloressig-  
äther und  
Natracet-  
äther.

Die Entstehung der Bernsteinsäure erklärt Noe l d e c k e nach folgender Gleichung :



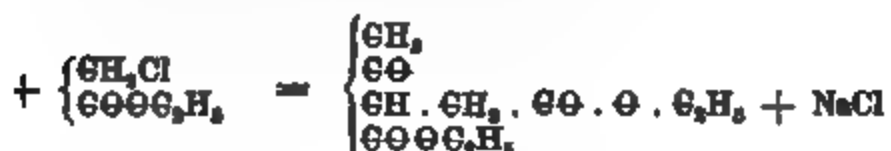
Der leichter lösliche Theil, der bei der Zerstörung der Aetherarten mit Natronhydrat erhalten wurde, enthielt unter anderen Producten eine von A. Noe l d e c k e als *Acetylopropionsäure* bezeichnete Säure. Zur Gewinnung derselben wurde der Rückstand von der Verdampfung der alkoholischen Lösung mit Salzsäure zersetzt, von dem pechartigen Niederschlag abfiltrirt, eingedampft und von Neuem mit Aether ausgezogen. Die noch stark gelb gefärbte syrupartige Säure wurde durch Kochen mit Zinkcarbonat in Zinksalz übergeführt, welches durch wiederholtes Auflösen in Weingeist und Fällen mit Aether zuletzt rein erhalten wurde.

Das *Zinksalz*  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_3)_2\text{Zn}$  bildet blendend weisse, perlmutterglänzende Blättchen. Das reine Zinksalz wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die filtrirte Lösung der Säure zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs erhitzt und darauf direct mit den Carbonaten des Natriums, Calciums, Kupfers und Blei's neutralisirt. Das *Kalksalz* krystallisirte aus alkoholischer Lösung in schönen perlmutterglänzenden Blättern, aus Wasser in dendritischen Formen; das *Kupfer-* und *Natronsals* zeigten eine geringere Krystallisationstendenz; letzteres ist stark hygroscopisch. Das *Bleisalz* ist nicht krystallisirbar. Das *Silbersalz* fällt aus einer Lösung des Zink- oder Kalksalzes durch Silbernitrat als blätterigkrystallinischer Niederschlag, welcher bei Abschlufs des Lichtes aus kochendem Alkohol umkrystallisirt werden kann. Durch Oxydation mit Salpetersäure giebt die nicht krystallisirbare freie Säure Bernsteinsäure. Noe l d e c k e nimmt an, daß diese Säure, welche als Propionsäure auf-

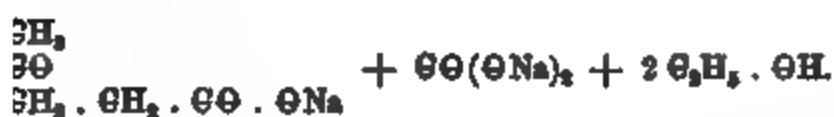


den kann, in welcher ein Wasserstoffatom durch Acetyl vertreten ist, sich erst beim Kochen des der unreinen Aether mit Natronlauge bilde und einem Aether, welcher durch Einwirkung von bildetem natracetonkohlen. Aethyl auf Chlor nach folgender Gleichung entsteht :

Chloressig-  
äther und  
Natracet-  
äther.



• zerfalle bei Einwirkung kochender Natronlauge Gleichung :



ierre und E. Puchot (1) haben einige Aether- ch Oxydation von Alkoholen direct dargestellt, i Säuren durch Einwirkung von Alkoholen. Sie gende Verhältnisse geeignet. 540 Grm. Amyl- d 825 Grm. vorher mit dem gleichen Volum Was- hter Schwefelsäure werden kalt vermischt, in einem i von 4 bis 5 Lit. Capacität mit 2250 Grm. Wasser und *allmähig* unter fortwährendem Umrühren 675 gepulvertes chroms. Kali zugesetzt. Das Becher- i außen durch kaltes Wasser abgekühlt. Nach Operation hatte sich oben eine Oelschichte ab- , 85 pC. des angewendeten Alkohols betragend, ige von baldrians. Amyläther ( $\frac{4}{6}$ ), Valeral und ol. Durch fractionirte Destillation wurde daraus

Aetherarten.

Adriansäure-A  
 3° betrug. S  
 87 bei 100°; 0,  
 nach demselbe  
 Schwefelsäur  
 rungs-Butylalk  
 de als angene  
 Druck) sieder  
 0°; 0,8245 be  
 ithin 0,721 be  
*propions. Pro*  
 Weise darge  
 l zu einer erka  
 und 1500 Grm  
 abgekühlt, u  
 en Quantitäter  
 zu. Der P  
 rblose, angen  
 von pikantem  
 (ormaldruck).  
 t nicht 75 bis  
 ohol. In der  
 ropionsäure zu  
 te Aether (Ei  
 Mischung aus  
 1 propions. N  
 ng), stimmte 1  
 Er siedete zw  
 0,903, 51°,27  
 woraus spec.  
 l siedet diese  
*pylätber* wurd  
 ng von 378 (C  
 pylalkohol un  
 alten. Die A  
 er ist eine fai

ermünze erinnernden Geruch,  
 dend. (Nach Chancel bei  
 $= 0,88$ , bei  $47^{\circ},25 = 0,841$ ,  
 $= 0,753$ . Die Verhältnisse,  
*Baldriansäure-Propyläther*  
 es Propylalkohols  $2\frac{1}{2}$  Th.  
 und  $1\frac{1}{2}$  Th. gewöhnlicher  
 siedet sehr regelmäfsig bei  
 ist eine farblose Flüssigkeit  
 $= 0,887$ , bei  $50^{\circ},8 = 0,8395$ ,  
 $,7 = 0,776$  und demzufolge  
 7255.

hielten von Js. Pierre und  
 . von 200 Grm. Butylalkohol  
 opions. Kali mit 275 Grm.  
 rsichtig zusetzten, nachdem  
 Temperaturerhöhung wieder  
 die Ausbeute an Rohproduct  
 Theorie 346 erfordert. Der  
 7 mit 764 MM. Druck. Er  
 s und besitzt einen sehr an-  
 pyläther ähnlichen Geruch.  
 i  $49^{\circ},2 = 0,8445$ , bei  $100^{\circ},15$   
 . Bei  $135^{\circ},7$  berechnet sich  
 37.

*msäure-Aethyläther* geschieht  
 Puchot in der nämlichen  
 ng des *Propionsäure-Butyl-*  
 r Anwendung von 448 Grm.  
 Grm. gewöhnlichem Aethyl-  
 wefelsäure. Der Siedepunkt  
 $00^{\circ}$  bei gewöhnlichem Druck  
 ieht sehr angenehm, aber  
 Essigäther erinnernd. Spec.  
 $,1 = 0,863$ , bei  $83^{\circ} = 0,817$   
 '944.



temperatur etwas dickliche, ziemlich an-<sup>Isopropylver-</sup>  
 flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich <sup>bindungen.</sup>  
 in Aether, wenig entzündlich, bei höherer  
 Temperatur brennend. Sein Siedepunkt wurde unter  
 228°, das spec. Gew. bei 0° = 1,009  
 97 gefunden. Er dreht die Polarisa-  
 tion nicht; der Refraktionsindex ist für  
 die violetten Strahlen = 1,418. *Benzoësäure-Isopropyläther*  
 wurde dargestellt, ist eine farblose, sehr  
 leicht bewegliche, bezüglich der Löslichkeit, der Con-  
 sistenz sich der vorhergehenden Aether-  
 äther-Flüssigkeit, welche unter 762 MM.  
 Druck und das spec. Gew. bei 0° = 1,054,  
 den Refraktionsindex für die zwischen  
 violetten Strahlen = 1,496 ergab. *Sal-*  
*petersäure-Isopropyläther* wurde erhalten aus Isopropyljodid  
 und Silber (beide Substanzen vorher gut abge-  
 reinigt). Sie wird durch kohlens. Alkalien zer-  
 setzt auf Chlorcalcium ein. Sie ist eine  
 leicht gelblich gefärbte, salpetrig riechende  
 Flüssigkeit. Unter 762 MM. Druck bei 45° siedet. Spec.  
 Gew. bei 0° = 1,054 und bei 25° = 0,844 gefunden. *Sal-*  
*petersäure-Isopropyläther*, durch Einwirkung von Isopropyl-  
 jodid und gepulvortes salpeters. Silber  
 (möglichst niedriger Temperatur) erhalten,  
 leicht bewegliche, sehr entzündliche und  
 leuchtend brennende Flüssigkeit.  
 Ähnlich wie die anderen Salpetersäure-  
 äther-Verbindungen explodirt bei stärkerem Erhitzen.  
 Unter gewöhnlichem Luftdruck zwischen 101  
 w. bei 0° = 1,054, bei 19° = 1,036,  
 die gelbe Natriumlinie = 1,391 ge-  
 genwärtig Erhitzen der Verbindung mit  
 Ammoniak konnte ein Gemenge von *Iso-*  
*propyläther* erhalten werden.

Propionyl-  
bromid und  
Jodid.

F. Sestini (1) hat das *Bromid* und *Jodid* dargestellt. Ersteres,  $C_3H_5OBr$ , erhielt er durch Behandlung von Propionsäure mit Dreifach-Jod als rauchende, zwischen  $96^\circ$  und  $98^\circ$  siedende Flüssigkeit von 1,465 spec. Gew. bei  $14^\circ$ . Eine Mischung von Propionsäure und 1,6 Th. Phosphor wurde mit 19,6 Th. Jod versetzt, die nach einiger Zeit eine lila-schwarzliche Flüssigkeit über Phosphor und das bei  $125$  bis  $135^\circ$  Uebergehende für sich. Die noch schwach gefärbte Flüssigkeit wurde durch Destillation mit Quecksilber entfärbt. Durch Destillation bei  $127$  bis  $128^\circ$  siedende Flüssigkeit erhalten, die noch nur 63 pC. Jod enthält. (Der Formel entsprechen 69 pC. Jod).

Valeriansäure.

C. Schacht (2) kam durch zahlreiche Untersuchungen über käuflicher Präparate von valerians. Wismuthoxyd zu dem Resultat, daß sie sämtlich von einander in der Zusammensetzung sehr abweichen. Die krystallinische Verbindung, welche man durch Fällen einer Lösung von Wismuthoxyd mit Valeriansäure und kochen beim Stehen erhält, entspricht der Formel  $2E + 2HO$ . Das Wasser geht erst bei  $120^\circ$  weg.

Isomeren der  
Valeriansäure.

W. v. Schneider (3) stellte die gewöhnliche Valeriansäure, welche bis jetzt durch Oxydation von Amylalkohol erhalten wurde, nach dem von W. v. Meyer (4) angegebenen Verfahren zur Verkettung von Kohlenstoffgruppen aus dem Jodäthyl und der schon  $\beta$ -Jodpropionsäure synthetisch dar. Die Gleichung hierfür ist:



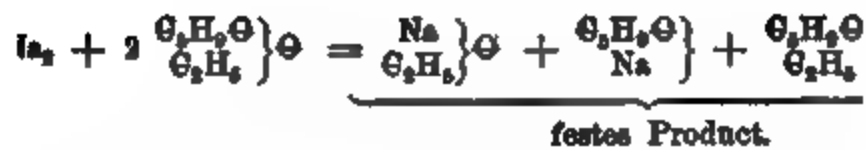
(1) Bull. soc. chim. [2] XI, 468; Zeitschr. Chem. 1869, 1005. — (2) Arch. Pharm. CLXXXIX, 315. — (3) Zeitschr. Chem. 1869, 842. — (4) Ann. Chem. 1869, 1005.

lung der  $\beta$ -Jodpropionsäure geschah mit isomeren der Valeriansäure.  
 ingen nach Beilstein's Vorschriften (1),  
 ation des Glycerins nicht rothe rauchende  
 gewandt wurde, sondern gewöhnliche con-  
 von dem spec. Gew. 1,345. Das ange-  
 hatte das spec. Gew. 1,1190. Bei An-  
 Verhältnisse und der Vorsicht, die Oxy-  
 engen, hohen Cylindern vorzunehmen, ver-  
 n ruhig, ohne dafs Abkühlung nothwendig  
 eute ist so eine ergiebiger. Jodpropion-  
 Jodäthyl und der doppelten Menge Sil-  
 tisch anzuwenden wäre, 2 bis 3 Stunden  
 180° in zugeschmolzenen Röhren erhitzt.  
 äure scheint Adipinsäure und Propion-  
 nden zu sein. Die dargestellten Salze der  
 leriansäure : das Natron- und das Silber-  
 scheint, mit denen der gewöhnlichen Va-  
 mmen identisch, ebenso besitzt die Säure  
 icken Geruch der gewöhnlichen. Die op-  
 aften der synthetisch dargestellten Säure  
 ersucht.

(2) führte die Angelicasäure durch acht- Reduction der Angelicasäure zu Baldriansäure.  
 m mit Jodwasserstoff und rothem Phos-  
 200° vollständig in Baldriansäure über.  
 lation mit Wasserdämpfen gereinigte ölige  
 beim Schütteln mit Brom nicht verändert.  
 Barytsalz wurden analysirt.

hat (3) die Einwirkung von Natrium auf Natrium und Valeriansäureäther.  
 er näher untersucht. Er giebt dafür die  
 ig :

1. 1862, 249. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges.  
 r. Chem. 1870, 216; Chem. Centr. 1870, 19;  
 XIII, 436. — (3) Ann. Chem. Pharm. CL, 21.



$\frac{O}{Ia}$  giebt auf Zusatz von Wasser *Polypaleral*, welches ist ein bläsigelbes Oel von 0,90 spec. Gew. 215° siedet und bei beschränkter Oxydation Säure zu geben scheint.

Wird, nach S. Marasse (1), *Stearolsäure*  $C_{18}H_{34}O_2$  mit Ueberschuß von Kalihydrat geschmolzen, so wird die Temperatur so hoch gesteigert, wie diese ohne Zersetzung der Substanz möglich ist, und läßt man die Eiröhre möglichst lange andauern, so erhält man nach Abscheiden mit Salzsäure eine feste Säure, deren Schmelzpunkt 53°,5 bis 54° und der Zusammensetzung *Stearinsäure*  $C_{18}H_{34}O_2$  entspricht. Es ist durch dieses Ergebnis, daß die Stearolsäure kein substituirtes, sondern daß vielmehr im Molekül dieser Säure an der Stelle der Gruppe  $C=C$  befindet. In der That bewirkt die Einwirkung des schmelzenden Kalihydrats ein Paar doppelt gebundener Kohlenstoffatome, indem man bei der ersten Gasentwicklung die Röhre unter dem Apparat entfernt. Man erhält eine Säure von der Zusammensetzung der Stearinsäure, welche durch Destillation mit überhitztem Wasserstoff gereinigt, bei 21° schmilzt und bei 17° erst unter Luft sich leicht oxydirt. Es ist nicht entzweifelhaft, daß die neue Säure mit Hypogäessäure identisch ist, wie Schröder (2) gezeigt hat, aus letzterer Säure  $C_{18}H_{34}O_2$  darstellen kann, so wäre es möglich, eine neue Oelsäure  $C_{18}H_{34}O_2$  zu erhalten.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 869; Zeitschr. Chem. (2) Jahresber. f. 1868, 325.



ei der trockenen Destilla-<sup>a</sup>  
 se zuerst auf 120°, dann  
 stzt tagelang auf 200 bis  
 lten Rückstand und neben  
 rres Sublimat, das sog.  
 i.

es *Lactids* aus Milchsäure  
 Temperatur von 210 bis  
 für eine gute Ausbeute  
 chst flachen Gefäßen und  
 emperatur die Zersetzung  
 durch freiwillige Verdun-  
 ösung, wieder krystallisirt

rid der *Aethylglycolsäure*<sup>a</sup>  
 t und theilt darüber Fol-  
 7° siedende Aethylglycol-  
 in der Kälte nicht ange-  
 entwickelt sich Salzsäure  
 i 110 bis 115° über. Durch  
 eine Chlorid als eine bei  
 leicht bewegliche Flüssig-  
 erhalten. Spec. Gewicht  
 i sich allmählig unter Zer-  
 Ammoniak wirkt es hef-

der  $\beta$ -*Jodpropionsäure* (aus  $\beta$ ,  
 Kochen mit Silberoxyd  
 ere Säure untersucht. Er  
 erschuß nur kurze Zeit ein-  
 is gelöste Silber aus und

all. soc. chim. [2] XII, 375. —  
 76; Zeitschr. Chem. 1869, 479;

arm. CL, 167; Zeitschr. Chem.  
 1869, 423; Bull. soc. chim. [2] XII, 379.

gte mit kohlen. Zinkoxyd. Dentrirten Lösung mit dem dopen Weingeists wurden dünne schieden, von welchen Socoloceryls. Zink seien, während die s nicht krystallisirte. Das amalksalz verwandelt, und dieses r tallen erhalten, welche durch w n gereinigt, in prachtvoll ausge n, anscheinend des rhombischen Gewinnung des Salzes fällt ma aus der unreinen Lösung frem ruhig stehen, worauf die k itt. Die Krystalle sind luftbes

Schwefelsäure vollständig ihr erhaltigen Krystalle backen be erfreie Salz verändert sich nicht erhitzt und schwillt in höherer ' nächst hauptsächlich Wasser v ud zum Syrup eingedampfte wäs nur ganz allmählig. Die Zusam e entspricht der Formel  $C_2H_5Ca$  phen Zinksalz wurde ebenso da bes zunächst amorph, nach Ve alt einer dichten krystallinischen he in Wasser sehr leicht lösli tallisirten Kalksalz dargestellte norphem Zustand erhalten, verv auf von Monaten in eine krystal der wässerigen Lösung unmitte

In Wasser ist es auch in der in starkem Weingeist nur in t löslich.

Durch die erwähnten Eigenscha e daher verschieden von der Gi hmilchsäure und der Methylglyc

l in ihren Salzen isomer sind. Auch die  $\beta$ -Oxypropionsäure,  <sup>$\beta$ -Oxypropionsäure.</sup> wislicenus, daß diese Säure ein gut kry-  
stallisationsfähiges Salz gebe, unterscheidet sie von den  
von Woccoloff hält hiernach obige Säure von  
der Bildung der Milchsäure für den ersten Alde-  
hyd und giebt ihr den Namen *Glycerin-Alde-*  
*Hydracrylsäure*, deren Existenz Er aufrecht  
Anhydrid dieser Säure  $(C_3H_5O_3)_2 - H_2O$   
die  $\beta$ -Jodpropionsäure aber ein Jodid der  
Milchsäure.

wislicenus (1) bemerkt hierzu, daß diese An-  
nahme sei; denn die aus  $\beta$ -Propionsäure durch  
Oxidation entstehende Säure werde durch Silberoxyd  
in Milchsäure übergeführt, sondern zunächst  
in *Hydracrylsäure*; durch Wasserstoff im statu nascendi  
in Glycerin über; endlich werde aus ihr  
Wasserstoff leicht  $\beta$ -Jodpropionsäure regeneriert.  
Wegen die Salze dieser Säuren bedeutende  
Ähnlichkeit mit denen der Gährungs- und der Fleischmilch-  
säure eine neue Untersuchung, namentlich der  
Löslichkeit notwendig sei. Das *Zinksalz* der Fleisch-  
milchsäure wird durch starken Weingeist in ein schwer  
lösliches Salz und ein leicht lösliches amor-  
phes. Soweit Wislicenus die Säure letz-  
tersuchen konnte, stimmte sie mit der aus  
Milchsäure darzustellenden  $\beta$ -Oxypropionsäure über-  
ein. Das lösliche Zinksalz dagegen ist nicht iden-  
tisch mit dem Zinksalz der Gährungsmilchsäure, sondern  
enthält Krystallwasser, wie das Zinksalz der  
Milchsäure; doch zeigte es geringere Löslichkeit in  
Weingeist (1 : 20,5). Während aber die übrigen  
Eigenschaften, wie die Wirkung auf polarisirtes Licht sind,  
mit denen des krystallisirten Zinksalzes aus dem

leisch die Polarisationsebene rechts  
re Salze das entgegengesetzte Dre  
ls :  $\alpha = - 8^{\circ},37$ ) besitzen.

Wislicenus hebt hervor, da  
all vorliege, wo die Zahl der Isom  
öglichkeiten übersteige. Es ist je  
is Molecular-Rotationsvermögen g  
er chemischen Structur zu sein sch  
s jetzt kein Grund vorliegt, der u  
der Weinsäure, Antiweinsäure  
r inactiven Weinsäure eine versch  
lementar-Atome anzunehmen. Fer  
culargröße der Fleischmilchsäure  
Oxypropionsäure bis jetzt noch  
könnte leicht das Moleculargewic  
anderen Säure verdoppelt werden m

N. van der Brüggen (1) e  
irkung von 2 At. Brom auf 1 Mol.  
argestellte, durch Erwärmen im V  
der Aetzkalk möglichst von Br  
*rompropionsäure* mit *milchs. Kali*  
if 100 bis 120°, und zog hierauf  
is. Die Lösung hinterließ beim  
asse, welche aus der alkoholi  
/asser gefällt und dadurch als  
aracterisirt wurde, daß ihre äthe  
ehandlung mit Ammoniakgas ein  
mmoniak und Lactamid gab.

Die durch Behandlung der w  
Jodpropionsäure mit Silberoxyd er  
*ylsäure* Beilstein's (2) hat J. v  
euem untersucht und in der Zusam

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 338; Chem. C  
ber. f. 1862, 244. — (3) Zeitschr. Chem.  
| XII, 278.

instimmend gefunden. Das *Natronsalz* sich aus der Lösung in kochendem Alkohol ab. Ebenso bestätigte Wislicenus Moldenhauer (1), daß die Hydracryl- der Behandlung mit Natriumamalgam Zusammensetzung der Milchsäure giebt.

Er obiges krystallisirte Natronsalz auch dar.

us (2) hat eine den früher bekannten  $\beta$ -Oxybuttersäure isomere, als  $\beta$ -Oxybuttersäure bezeichnet. Die Einwirkung von Natriumamalgam auf erhalten. Letzteren gewann Er theils nach ihren (3), theils aber auch durch Zer- Products der Einwirkung von Natrium it der äquivalenten Menge von Acetyl- on Wasser und fractionirte Destillation n Aetherschicht. Der Acetyloessigäther, destillirte, wurde mit etwas Wasser und zusammengebracht, wobei allzustarke Er- kühlen verhindert werden mußte. Nach- chichte verschwunden war, wurde die alssäure schwach angesäuert, verdampft n Trocknen der Rückstand mit kochen- eingeist ausgezogen. Das beim Erkalten Natronsalz wurde durch Schwefelsäure usschütteln mit Aether die Säure aufge- ch Verdampfen daraus als kaum gefärb- erhalten. Ihre Zusammensetzung ent- el  $C_4H_6O_3$ . Diese  $\beta$ -Oxybuttersäure ver- Kochen mit den Wasserdämpfen ziem- erliert schon bei 120 bis 130° Wasser;

1864, 370. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLIX, Zeitschr. Chem. 1868, 680; Bull. soc. chim. [2] yldiacetsäure von Geuther, Jahresber. f. 1865,

beim Erhitzen für sich liefert sie im Destillat sauren Flüssigkeit einige Krystalle. Der Rückstand der sog. wasserfreien Milchsäure.

Das oben erwähnte *Natronsals*  $C_4H_7NaO_3$  ist, aus gut ausgebildeten, platten und sehr wasserhaltigen Krystallen bestehend, die an der Luft zerfließen. Das *silberne Salz*  $C_4H_7AgO_3$  wurde durch doppelten Austausch aus haarförmigen und verfilzten Krystallen erhalten. Es lässt sich aus lauwarmem Wasser umkrystallisieren. Durch Sättigen der Säure mit den Carbonaten wurden verschiedene Salze erhalten.

*Kalksalz.* Die Lösung trocknet zu einem wasserfreiem Weingeist löslichen Syrup ein; Trocknen bei  $100^\circ$ , wobei er sich in eine feste, glasartige Masse verwandelt, ist er unlöslich in Weingeist. Die Zusammensetzung  $(C_4H_7O_3)_2Ca$ . Das Salz lässt sich nicht krystallisirt erhalten. Selbst nach dem Trocknen auf  $130^\circ$  blieb es syrupförmig und erstarrte bei  $150^\circ$  glasartig. Auch das *Kupfersalz* bildet eine an der Luft zerfließende, in Wasser äußerst leicht lösliche Masse. Das *Bleisalz* wurde gleichfalls nur amorph erhalten. Die Entstehung der Säure giebt folgende Gleichung:

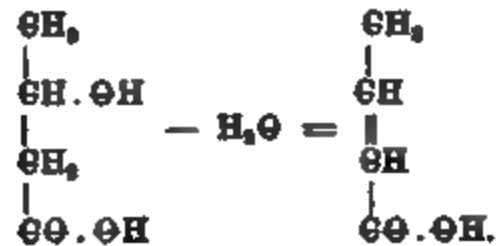


Das bei der trockenen Destillation der  $\beta$ -Oxybuttersäure auftretende krystallinische Product ist Gegenstand einer weiteren Mittheilung von J. Wislicenus (1)  $C_4H_6O_3$ . Es ist in Wasser sehr leicht mit saurem Wasser löslich; durch Neutralisation mit Ammoniak oder Silberlösung wurde ein *Silbersalz*  $C_4H_5AgO_3$  erhalten, das in kochendem Wasser ziemlich schwer löslich ist.

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 325; Chem. Centr. 1869,

Die Säure liegt bei 71 bis 72°, der Siedepunkt bei 180 bis 181° (corr.) beobachtet.

Die Säure zeigt ganz das von A. Claus (1) beobachtete Verhalten des crotons. Blei's. Folgende Gleichung zeigt die Umwandlung:



2) findet in dem aus schwefels. Manganoxydul <sup>Oxalsäure.</sup> Oxalsäure oder oxals. Ammoniak kalt gefüllten Manganoxydul, in Uebereinstimmung mit manchen Angaben (3), 26,7 pC., entsprechend 3 Mol. Krystallwasser bei 100° ganz weggeht, aber zum Theil bei gewöhnlicher Temperatur.

V. Thudichum und J. A. Wanklyn (4) haben das oxals. Silber nach dem Trocknen bei 110° erhalten.

Im Bericht für 1868, 514 wurde erwähnt, dass auch Dittmar die Bildung von kohlens. <sup>Kohlens. Aether aus Oxaläther.</sup> Aether bei der Einwirkung von Aethernatron auf Oxaläther beobachtet habe. Der später erschienenen Beschreibung von W. Dittmar und G. Cranston (5) entnehmen wir Folgendes. 1 Mol. Aethernatron (bei 200° zerfällt bei der Einwirkung auf überschüssigen Oxaläther, 3 Mol. desselben, unter Entwicklung von 3 Mol. Aether, 3 Mol. Kohlenoxydgas, etwa 0,4 Mol. und weiterer nicht bestimmter Producte. Aethernatron nach dem Erhitzen auf 150 bis 180° eine

ber. f. 1864, 537. — (2) Chem. News XIX, 41; Zeitschr. 46. — (3) Jahresber. f. 1857, 292; f. 1858, 245. — J. [2] VII, 292. — (5) Chem. Soc. J. [2] VII, 441; IX, 258.

weiße Masse bildet, liefert sogar 1 äther und Kohlenoxydgas. Sie obige Zersetzung zu den katalytis höre und daß das Aethernatron u Oxaläther in kohlen. Aether und zerlegen können, wenn nicht ein däre Reactionen zerstört würde.

Schwefel-  
bernsteinsäure.

P. Weselsky (1) hat die sprechende Verbindung der Bern versucht, welche Er als *Schwefel Succinylchlorid* mit Phenol im V fert leicht, unter Salzsäureentwi  $C_4H_4O_2(C_6H_5O)_2$ . Dieses bildet f zende, bei  $118^\circ$  schmelzende Blätt setzt bei  $330^\circ$ . In Wasser unlöslich Weingeist, von Aether und Benzo delt es unter heftiger Einwirkung in kochendem Weingeist schwer l weißen Nadelchen krystallisirt. I stige Kalilösung zersetzt, wurde *Dibromphenol* (nebst Monobrompl weingeistige Lösung von Kaliumsu cinylphenol beim Erwärmen im W scheidet sich *schwefelbernsteins. spitzen Nadeln* ab, die durch Abp lauge getrennt werden. In Wasse löslich und wird auch von Weinge löst. Die Lösungen zersetzen sich dunsten und hinterlassen schmierig Rückstände. Auch die frisch bei mit Metallsalzen Schwefelmetalle a unter Entwicklung von Schwefel

(1) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) chem. Ges. 1869, 516; Chem. Centr. 1870, 60.



krystallinisch erstarrender Tropfen. Aether löst man diese auf und erhält succinyl  $C_4H_4O_2S$  in farblosen Kry-  
stallen, in Wasser, Weingeist und  
Löslich sind. Es ist geruchlos, schmeckt  
Weinsteinsäure ähnlich. Mit Bleizucker  
gibt es erst gelben, dann braun und  
schwarz werdenden Niederschlag. Silber-  
gefällt, doch auch dieser Nieder-  
schlag. Kupferlösungen scheiden so-  
fort. Eisenchlorid bleibt anfangs klar,  
gelblicher Niederschlag. Weselsky  
gibt die Constitutionsformel  $(C_4H_4)(CO)_2S$ ,  
und gegen Metallösungen wenig über-

Schwefel-  
kohlensäure.

und (1) hat einige Verbindungen des  
salpeters. Salzen dargestellt (2). Sätt-  
concentrirte Lösung von salpeters.  
am Brechweinstein, so bilden sich  
gelbe Krystalle des Doppelsalzes. Nach  
Petersen sollen dieselben auf 3 Aeq.  
Aeq. Brechweinstein enthalten; die  
berechnen jedoch für das Verhältniß  
Brechweinstein auf 1 Mol. Natronsalpeter. In  
gelben sich die salpeters. Salze des  
Eisens, Mangans und der Magnesia. Das  
gelbe, in Wasser schwer lösliche

Brechwein-  
stein.

empfiehlt zur Darstellung von Brech-  
steinfreies Schwefelantimon mit einer  
roher Salzsäure und  $6\frac{3}{4}$  Th. Sal-

Ann. VIII, 20; Arch. Pharm. CLXXXVIII,  
Ann. XVIII, 535; N. Rep. Pharm. XVIII,  
J. f. 1859, 287. — (6) Vierteljahrsschr. pr.  
Pharm. CLXXXIX, 207.

petersäure von 1,3 spec. Gew. zu behan  
in viel Wasser zu gießen und das abge  
pulver, nach dem Auswaschen, unmittel  
pulver zu erwärmen, dann aber neutrale  
die Hälfte der Menge des Weinstein  
zuzusetzen.

Borweins.  
Salze.

A. F. W. DUVE (1) theilt ausführ  
suchungen über die Verbindungen der  
weins. Salzen mit. Er bestätigte die  
daß Borsäure sich mit freier Weinsäure  
wohl aber sie modificirt, und in die leicht  
ein lösliches Salz bildende *Isoweinsäure*  
durch Sättigen von Weinstein mit Borsäure  
*säureweinstein* entspricht dem Aequ  
 $\text{KO} \cdot \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_{10} + \text{BO}_3$ , enthält ab  
Wasser weniger. Sättigt man die Lösun  
kohlen. Kali, so erhält man eine Verbindun  
getrocknet der Formel  $2\text{KO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_9$   
Versetzt man eine Lösung von *neutraler*  
Borsäure im Ueberschuß und fällt wie  
geist, so ist der bei  $120^\circ$  getrocknete  
der Formel  $2\text{KO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_9 + 2\text{BO}_3$   
Aehnlich den Kalisalzen verhalten sich  
der Weinsäure gegen Borsäure. Sie  
wässerigen Lösungen durch Weingeist  
ihre Zusammensetzung entspricht den F

<i>säures monoborweins. Natron</i>	$\text{NaO} \cdot \text{H}$
<i>neutrales monoborweins. Natron</i>	$2\text{NaO} \cdot \text{C}_6$
<i>neutrales diborweins. Natron</i>	$2\text{NaO} \cdot \text{C}_6$

Aus Seignettesalz erhält man endli  
Kalinatron. Chlorbaryum bringt in eine  
weins. Kali einen Niederschlag von der  
 $2\text{BaO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_9, \text{BO}_3$  hervor (bei  $100^\circ$  ge

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 321.

ns. Kali bewirkte Niederschlag ent- Borweins.  
Salze.  
 $2\text{BaO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{BO}_3$ . *Kalksalze*  
 gen der borweins. Salze keinen Nie-  
 derf. Zusatz von Kalkwasser fällt weins.  
 durch Alkohol isoweins. Kalk gefällt  
 re. Die durch Lösungen der schwe-  
 borweins. Salzen bewirkten Nieder-  
 s weniger Borsäure als der ursprüng-  
 tspricht, so daß also hierbei eine

e Lösung von weins. Thalliumoxydul  
 lt man eine dem Borsäureweinstein  
 de Verbindung.

der Zusammensetzung des *Borax*-  
*boraxatus*) brachte Duve zuerst mo-  
 oncentrirter Lösung mit weins. Kali-  
 l bestimmte die Menge des sich ab-  
 ns. Er stellte ferner fest, daß bei  
 Boraxweinsteins aus Weinstein und  
 letzteren 2 Aeq. des ersteren gelöst  
 de noch durch die Analyse des Prä-  
 $\text{KO}, \text{NaO}, 2\text{BO}_3, \text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_{19}$  gefunden



Doppelsalz von neutralem und saurem  
 darstellt. Duve spricht sich noch  
 orsäure nicht als Basis in diesen Sal-  
 mit der Weinsäure eine Doppelsäure

bräuchlichen Schreibweise würde man  
 nehmen müssen :

ns Salze	Diborweins. Kali
$\text{CO} \cdot \text{OK}$	$\text{CO} \cdot \text{OK}$
$\text{OH} \cdot \text{BO}_3$	$\text{OH} \cdot \text{BO}_3$
$\text{OH} \cdot \text{OH}$	$\text{OH} \cdot \text{BO}_3$
$\text{CO} \cdot \text{OK}$	$\text{CO} \cdot \text{OK}$

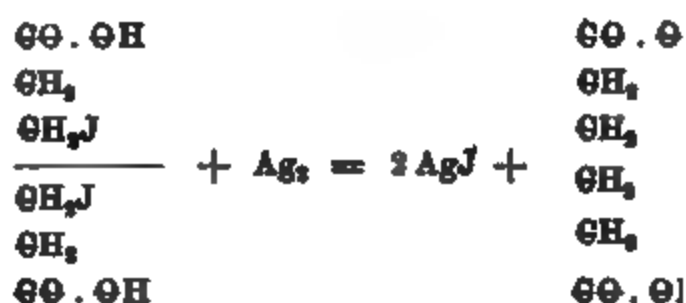
Isocitron-  
säure.

Nach einer Mittheilung Rochleder's (1) bei der Behandlung von *Citronensäure* in schwacher Lösung mit Natriumamalgam eine ihr isomere, *säure* bezeichnete Säure, von der übrigens nur ist, daß sie in dünnen, sehr langen, fächerförmigen Krystallen anschiesse.

Adipinsäure.

Schon Crum-Brown (2) hat die Adipinsäure durch Erhitzen mit Jodwasser dargestellt. Später erhielt Bode (3) aus  $C_6H_4Cl_2O_4$ , welche sich bei Behandlung der  $\alpha$  mit überschüssigem Phosphorchlorid bildet, die Adipinsäure durch Wirkung von Zink oder Natriumamalgam die  $C_6H_8O_4$ , welche er nicht weiter in Adipinsäure überführen konnte. L. Marquardt (4) ist es gelungen, die Adipinsäure durch Einwirkung von Natriumamalgam auf mit Wasser übergossene Muconsäure zu erhalten. Man läßt 24 Stunden unter häufigem Umschütteln in der Wärme und schüttelt mit Aether aus, welcher beim Abdampfen die Adipinsäure hinterläßt.

J. Wislicenus (5) hat die Adipinsäure durch die Wirkung von fein zertheiltem Silber (6) auf Propionsäure erhalten :

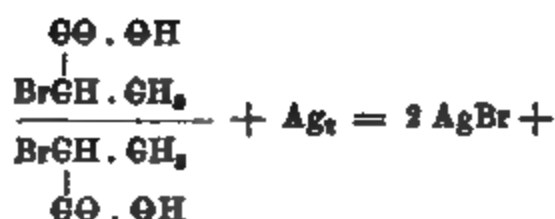


(1) J.pr. Chem. CVI, 320. — (2) Jahresber. f. 1863, 387. — f. 1864, 399. — (4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 335; 635. — (5) Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 220; vorl. Anz. Chem. 1868, 690; Bull. soc. chim. [3] XII, 378. — verwendet, von Wislicenus als „moleculares“ bezeichnet, wurde aus kalt gefälltem Chlorsilber durch Reduction m. Uebergießen mit verdünnter Salzsäure und Auswasche erhalten.

Glycerinsäure dargestellte  $\beta$ -Jodpropionsäure <sup>Adipinsäure</sup> versetzt mit Silber zuerst auf 100 bis 120°, in offenen Gefäßen erhitzt. Nach Verlaufen wurde die erkaltete Masse mit Wasser die Lösung mit Schwefelwasserstoff von etwas und zur Syrupdicke verdampft. Es scheiden örnige Krystallkrusten ab, welche in Ammonium mit essigs. Blei gefällt wurden. Der Blei in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff lieferte die reine Adipinsäure  $C_6H_{10}O_4$  in kleinen, von dem Schmelzpunkt 148,5 bis 149°. Das Salz zeigte die außerordentliche Krystallinität, wie sie Arppe (1) von dem adipins. Salz und die gleiche Krystallform. Seine wässrige Lösung durch Chlorcalcium in der Kälte nicht getrübt. Nach Erhitzen entstand ein krystallinischer Niederschlag. Cadmiumsulfat entstand allmählich eine Krystallisation  $C_6H_8CdO_4 + 2H_2O$ . Das oben erwähnte  $C_6H_8PbO_4$  ist ein schwerer krystallinischer Niederschlag.

Die Mutterlauge, nach Abscheidung der Krystalle, ist noch eine zweite Säure in geringerer Menge, welche man nach einer späteren Mittheilung von Vislicenus (2) in größerer Menge aus der Bromirung der Propionsäure darzustellenden Adipinsäure durch Behandlung mit Silber- oder Blei erhält.

Die Darstellung dieser Säure geschieht in gleicher Weise beschrieben. Die Säure zeigt nach langem Verweilen Anfänge von Krystallisation. Die Zusammensetzung ist flockig gefällten, bald dichter werdenden  $C_6H_8PbO_4$ . Die Constitutionsformel dieser Säure ergibt sich aus folgendem Schema :



Brenzwein-  
säure.

Wislicenus verwandelte ferner Säure in *Brenzweinsäure*, indem Er ihr mit Cyankalium, dann mit Kalihydrat Schmelzpunkt der krystallisirten Säure 112°. Gleichzeitig erhielt Er aber in *g* *syrupförmige Säure*, deren neutrales Zink-, Kupfer-, Cadmium- und Eisenox- lung giebt, wohl aber mit Blei- und Que Sie ist der *Brenzweinsäure isomer*. Er daß bei der Bromirung der Buttersäure *buttersäure*  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{GHB} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , w förmige *Aethylmalonsäure*  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}$  führt werden könne, auch gleichzeitig, ringerer Menge,  $\beta$ -*Brombuttersäure*  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}$  entstehe, welche nach obigem Verfahr  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CO} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  gebe.

Synthese der  
Crotonsäure.

Th. Stacewicz (1) hat durch Essigsäure  $\text{C}_2\text{H}_3\text{ClO}_2$  mit sog. Chloraceta zugeschmolzenen Rohr auf 140° Croton flüssiges, bei 127° siedendes, in Wasser schwach aromatischem Geruch erhalten. Haut gebracht, blasenziehend. Als Bild angegeben :



Diese Crotonsäure ist von der von ner aus Cyanallyl dargestellten Croton Ihr *Natronsalz* krystallisirt in geraden

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 321; Chem. Cc soc. chim. [2] XI, 359. — (2) Vgl. Jahresber. f.





















Di- und Tetra-  
chlorbenzoesäure.

dämpfen sich verflüchtigen. Ihr *Barytsalz*  $+ 4H_2O$  bildet glänzende Krystallbüschel, Wasser schwer löslich, leichter in heißem ist es sehr leicht löslich. Das Wasser über Schwefelsäure. Das *Kalksalz*  $(C_6H_3Cl_2)_2$  krystallisirt in glänzenden Schuppen, die Säure nicht verwittern. In Wasser ist es als das Barytsalz. Das *Bleisalz* ist in Wasser löslich. Der aus dem Chlorid  $C_6H_3Cl_2 \cdot GCl_2$  mit absolutem Weingeist auf  $180^\circ$  darzustellende *Äther* ist eine bei  $262$  bis  $263^\circ$  siedende Flüssigkeit. Das *Chlorid*  $C_6H_3Cl_2 \cdot GCl$  ist eine bei  $242^\circ$  siedende Flüssigkeit. Das *Amid*  $C_6H_3Cl_2 \cdot GO \cdot NH_2$ , aus der Verbindung, oder auch aus dem Chlorid durch Erhitzen mit der theoretischen Menge Ammoniak auf  $200^\circ$  darstellbar, bildet seidenglanzende bei  $133^\circ$  schmelzende Nadeln. In siedendem Wasser löslich, verflüchtigt es sich mit dem Wasser überschüssigem Ammoniak auf  $200^\circ$  erhitzt in Chlor.

Der *Dichlorbenzoesäurealdehyd*  $C_6H_3Cl_2 \cdot GO$  wird durch Erhitzen des Chlorids  $C_6H_3Cl_2 \cdot GCl_2H$  mit Ammoniak dargestellt. Das Product wird zuerst mit schwachem Ammoniak waschen, dann mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit geschüttelt, das entstandene Salz mit kaltem Wasser gelöst und mit überschüssiger Salzsäure versetzt. Der Aldehyd krystallisirt in feinen, seidenglanzenden Nadeln, und verflüchtigt sich beim Erhitzen. Die Dämpfe greifen die Augen an. In heißem Wasser, sowie in Weingeist ist er leicht löslich. In Luft geht er in Säure über, die aber schon in Wasser in Schwefelwasserstoff giebt in der weingeistigen Lösung einen amorphen Niederschlag.

Durch Behandlung der Dichlorbenzoesäure mit dem Chlorid  $C_6H_3Cl_2 \cdot GCl_2$  mit einer concentrirten Schwefelsäure und Salpetersäure















Einwirkung der Dämpfe von wasserfreier Schwefel-  
*oxybenzoësulfosäure*  $C_7H_5SO_3$ . Aus der wässerigen  
 Products wurde durch Schütteln mit Aether  
 veränderte Oxybenzoësäure entfernt, die Schwefel-  
 kohlen. Blei ausgefällt und aus dem Filtrat  
 die Sulfosäure niedergeschlagen, das Blei-  
 durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Säure  
 eisiggrünen Nadeln erhalten, die zerfließlich,  
 in Aether sehr leicht löslich sind, nicht in Aether.  
 Das Krystallwasser (annähernd  $1\frac{1}{2}$  Mol.) erst  
 schmilzt bei  $208^\circ$  zu einem schwarzen Brei.  
 färbt sie weinroth. Das *Barytsalz*  $C_7H_4SO_3Ba$   
 welches zunächst in röthlichen Drusen kry-  
 stallinisch wurde nach dem Reinigen mit Thierkohle in  
 bis 3 Linien langen Krystallen erhalten. Der  
 Niederschlag ist ein basisches Salz  
 $Na_2$ . Die Alkalisalze wurden als braune syrupo-  
 se dargestellt.

Reichenthal (1) versuchte durch Einwirkung von *Aethyloxy-*  
 Kohlensäure auf den Aether der *oxybenzoë-*  
 $C_6H_4COOC_2H_5$ , eine Säure von der Formel  
 $(COOC_2H_5)_2$  zu erhalten, bekam aber *Aethyloxyben-*  
 $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ , offenbar durch Umlagerung  
 von  $C_2H_5$  entstanden. Er wiederholte den Ver-  
 such Anwendung von Kohlensäure und erhielt die-  
 selbe Säure. Zur weiteren Bestätigung verglich Er  
 durch Erhitzen von 1 Mol. Oxybenzoësäure  
 Kalihydrat und 1 Mol. Jodäthyl darzustellenden  
 oxybenzoësäure und fand sie damit vollständig iden-  
 tisch. Schmelzpunkt lag bei  $135^\circ$ . Beim Erhitzen  
 in Jodäthyl zerlegte sie sich in Jodäthyl

Anzeige Zeitschr. Chem. 1869, 627; ausführl. Ann.  
 Chem. 1870, 433; Chem. Centr.

che Chemie.

melzpunkt 1  
säure wur  
, die in V  
krystallisirt  
Strahlenbür  
er.

einige Ver  
Diese Säure  
säure mit  
on 1 Mol. 4  
ol. Kalihydr  
äther  $C_6H_6$   
ner Kältemis  
ünntem Wei  
die in heiße  
ist leicht lös  
75 bei 0° u  
her Kalilaug  
stehende .  
kleine weisse  
irt leicht.

von kochend  
ether aufge  
s der Säur  
orden in K  
,  $BaO_2$  + F  
alle; das .  
ystalle. Be  
ehr leicht i  
fällt als ki

es. 1869, 497  
Bull. soc. chin  
II, 326. —



ndem Wasser gelöst, beim Erkalten in glän- Äthyl- und  
Acetyloxy-  
benzoesäure.  
ritischen Nadeln anschießt.

ch Bleizucker in der Lösung der Alkalisalze  
ederschlag ist in heißem Wasser etwas löslich  
sich daraus krystallinisch ab.

lätter der Oxybenzoesäure  $C_6H_4(ΘH)(CΘ_2C_2H_5)$

Erhitzen des Kalisalzes mit Jodäthyl auf  $130^{\circ}$   
tem Ausschuß von Wasser, vermengt mit  
lätter erhalten, welche durch fractionirte De-  
rennt wurden. Zunächst wurde er als dicke  
erhalten, welche in einer Kältemischung er-  
ch Auflösen in kochendem Wasser wurde er  
n in bei  $72^{\circ}$  schmelzenden Krystallen erhal-

siedet bei  $282^{\circ}$ . *Oxybenzoesäure* gab nach  
n mit Acetylchlorid in offenen Gefäßen mit  
ler auf 100 bis  $110^{\circ}$ , Auflösen des Products  
Vasser *Acetyloxybenzoesäure*  $C_6H_4(Θ.C_2H_5Θ)$ .  
wach gelblichen, bei  $127^{\circ}$  schmelzenden Kry-  
eifsem Wasser schmilzt sie erst, löst sich dann  
noch in Weingeist oder Aether. Ihre Alkali-  
salze sind außerordentlich löslich, nicht kry-  
Der durch Fällen mit Silberlösung erhaltene  
rschlag schwärzte sich beim Kochen. Durch  
überschüssigen Basen zersetzt sich die Säure,  
ch Salzsäure Oxybenzoesäure gefällt wird.  
ndlung von oxybenzoës. Natron mit Acetyl-  
nicht etwa das Natrium durch Acetyl ersetzt,  
falls *Acetyloxybenzoesäure* erhalten. Die Nitri-  
säure gelang wohl durch Behandlung mit Sal-  
m 1,15 spec. Gew. und Heintz erhielt kleine  
1, in Alkalien mit tief rother Farbe löslich,  
h nicht rein dargestellt wurden.

ng von Schwefelsäure. Nach dem Erhitzen der Schmelze mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhält man ein Salz  $\text{C}_7\text{H}_5\text{ClSO}_4$ , welches bei Erhitzen in Schwefelsäure übergeht. Der Kähler erhitzt, und die Schwefelsäure wird als Salz  $\text{C}_7\text{H}_5\text{ClSO}_4$  erhalten. Mit  $2\frac{1}{2}$  Theilen Wasser schmolzen, entweder die Schmelze wurde abgeschieden und, den Schmelzpunkt der Schwefelsäure erkannt.

heilt Versuche 1 und 2, welche gemeinschaftlich ausgeführt hat.

äure (3)  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4$ .

erhalten, erstarrt bei  $19^{\circ},3$  bis  $19^{\circ},5$  schmelzt bei  $90^{\circ},3$ . In Wasser ist sie etwas löslich. Bei einer kleiner Menge natrium bei der Destillation erhält man eine Säure. Eisensalz  $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4)_2\text{Ba}$  kry-

stallisiert in weissen verfilzten Nadeln. Das Bleisalz  $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4)_2\text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O}$  wird aus heissem Wasser in feinen weissen Nadeln bei  $150^{\circ}$  das Krystallwasser verlieren. Das Kupfersalz  $\text{CuO}_4 + \text{CuOH}$  wird auf Zusatz von

oxyd zur Li  
in Wasser  
das Silbera  
asser in N

dampfen n  
säure in *Act*  
ieselbe Sä  
Behandlung  
scheint auc  
Säure de  
i Säure ide  
isirt sie in  
161° schme  
ndem Was  
stlöslich. I  
bloße kurze  
öslich sind,  
i weißer, a  
nder Nied  
ht, sowohl  
als auch  
spec. Ge  
 $\text{O}_2$  bilde  
Verhalten

*salicylsäure*  
ethylsalicy  
nicht erst  
mit Wasser  
 $+ 2\text{H}_2\text{O}$  b  
er leicht 1  
 $+ \text{H}_2\text{O}$  hin

Orga

als

atz

Θ

delr

Erhi

en l

ich

be

iefe

irm

n,

ein

mi

rfäl

Amo

ben

äur

ie l

Pi

n v

; lö

Th

icyl

sch

re

Ein

un

iger

nlic

itut

L<sub>4</sub>. (

Ger

an

l, 41

als Proc  
 ure und  
 elbes C  
 . Durc  
 kohle g  
 bräutig  
 Aether  
 Alkalien  
 ten gefi  
 Salicyl  
 sie für  
 erharo  
 nan Ac  
 e Verb  
 t, so l  
 en ist, c  
 n erhit  
 rie obe  
 kes Oc  
 , Aethe  
 und A  
 e Zusa  
 - ist al  
 Mol. V  
 isalicyl  
 ch Erhi  
 auf 150  
 ickeres  
 kohlena.  
 ngs un  
 ormel  
 200° k

ische Chemie.

re und Phenyl  
ntweicht :

$\text{O}_2 + 7 \text{C}_6\text{H}_4\text{O} -$

on 2 Mol. Pl

elindem Erwä

. Henry (1)

rtige Flüssigke

durch Abdamp

sie für *Monobr*

. unlöslich, vo

säure *Monobro*

lzt. Sie färbt

t der Salicylsä

en von Salicy

ht eine Flüssi

on behandelt,

lösen in Wein

igt, erhält man

$\text{O}_2 \cdot \text{CH}_3$  in s

schmelzen und

Lösung wird

lurch Schmelze

*ocatechusäure* d

Versuche von

rbohydrochinon

schmelzpunkt 1

bei der Darste

ren von Rob

nit 5 Th. Sch

en Abhandlung. —

Jahresber. f. 185

im. 1870, 128. —

wirft die Masse hierauf in die zehnfache <sup>Rufigallussäure.</sup> Wasser. Der erst mit kaltem, dann mit r, zuletzt mit Weingeist ausgewaschene Niederschlag enthielt, nach dem Trocknen bei n 8 Analysen), 54,5 pC. Kohlenstoff und stoff, wonach Löwe sich der Ansicht zu- Formel der Rufigallussäure  $C_{10}H_8O_8$  sei. ein Oxydationsproduct sei, gehe auch dar- als bei ihrer Entstehung stets schweflige lensäure auftreten.

zeigen die Beziehungen derselben zu <sup>Alphatoluylsäure.</sup> tischen Verbindungen (1), sowie die von chgewiesene Verwandlung der Rufigallus- Destillation über Zinkstaub) in *Anthracen* die alte Formel von Robiquet  $C_{14}H_8O_8$  htig ist.

ke (3) erhielt aus einer Mischung von *Mo-* und *Monobrombenzol* beim Erhitzen mit bis  $200^\circ$  (wobei übrigens ein grosser Theil ls unzersetzt blieb) nach dem Ausziehen Verseifen mit alkoholischer Kalilauge und ren *Alphatoluylsäure*:



Versuch, mit Monochloressigsäure und *Ben-* Behandlung mit Silber oder Kupfer eine stüpfung zweier Molecule herbeizuführen, bhlich das Benzylchlorid unter Entwicklung as angegriffen. Dieses verwandelt sich hier- arartige, in Weingeist und Aether wenig

Jahresber. f. 1866, 409.— (2) Ber. d. deutsch. chem. (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 737; Zeitschr. Chem. Centr. 1870, 65; Bull. soc. chim. [2] XIII,

(

ie  
ist,  
, u  
iver  
tyra  
orid

wa  
phen  
ne  
de  
aus  
(2)  
eden  
hylä  
echt  
m u  
ldet  
Pa  
ider  
e in  
Pri  
re k  
ies  
ire  
en l  
1 E  
, in  
. I  
gan  
ies

.. che  
9, 9  
resh



zurück. Durch weitere Einwirkung von trockenem Chlor-<sup>45</sup>gas auf Phenylchloroessigsäure (in der Wärme oder kalt in directem Sonnenlicht) liefert sie unter anderen Producten *Phenylbichloroessigsäure* in bei 69° schmelzenden quadratischen Tafeln, deren Salze büschelförmig krystallisiren. Wird sie mit Aetzkali gekocht und hierauf mit chroms. Kali und Schwefelsäure behandelt, so giebt sie Benzoëssäure. Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Phenylessigsäure bei gewöhnlicher Temperatur entsteht die schon von Möller und Strecker (1) dargestellte *Paranitrophenylessigsäure*. Sie bildet weisse, bei 114° schmelzende Prismen. Ihr *Natronsals*  $C_6H_5(N\Theta_2)\Theta_2Na + 2H_2\Theta$  krystallisirt in schwach gelben quadratischen Tafeln, ihr *Bleisals* warzenförmig. Ihr Silbersalz ist ein gelblicher, das Kupfersalz ein grüner, Quecksilberoxyd- sowie -Oxydulsalz ein rein weisser Niederschlag. Der Aether der Säure bildet bei 64° schmelzende Krystalltafeln. Durch Oxydation mit chroms. Kali und Schwefelsäure giebt sie bei 230° schmelzende Paranitrobenzoëssäure. Die durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure darzustellende *Paramidophenylessigsäure* krystallisirt in weissen Blättchen, die nicht in kaltem Wasser, aber in warmem Wasser und in Weingeist ziemlich leicht löslich sind. An feuchter Luft zersetzt sie sich leicht. Ihr salzsaures Salz bildet lange, weisse, büschelförmig gruppirte Nadeln, das neutrale *Sulfat* hexagonale Tafeln. Das *Silbersals* ist ein wenig beständiger weisser Niederschlag, das grüne *Kupfersals* in Wasser vollständig unlöslich.

Durch ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure wird die Nitrosäure in *Binitrophenylessigsäure* verwandelt. Sie krystallisirt aus Wasser in dünnen, bei 160° schmelzenden Nadeln.

(1) Jahresber. f. 1859, 300.

Nitrotoluylsäure.

W. Ahrens (1) machte Mittheilungen über *Nitrotoluylsäure* und einige ihrer Derivate. Das aus bei 138 bis 140° siedendem Steinkohlenöl durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure erhaltene Säuregemenge wurde mit concentrirter Salpetersäure nitriert, die durch Wasser gefällte Säure in Kalksalz verwandelt und durch Krystallisation daraus ein schwer und ein leicht lösliches Salz erhalten. Die *Nitrotoluylsäure* des schwer löslichen Kalksalzes  $C_7H_5(NO_2) \cdot GO_2H$  krystallisirt in großen, vollkommen ausgebildeten monoklinen Prismen mit den Flächen  $OP; \infty P; +P$ . Sie schmilzt bei 190°. In Wasser ist sie schwer, in Weingeist leicht löslich. Ihr *Barytsalz*  $(C_7H_5(NO_2)O_2)_2Ba + 4H_2O$  ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heißem Wasser leicht löslich und krystallisirt in langen farblosen glänzenden Nadeln. Das *Kalksalz*  $(C_7H_5(NO_2)O_2)_2Ca + 3H_2O$  bildet anscheinend rhombische Prismen, an Löslichkeit dem vorhergehenden gleichend. Das *Bleisalz* (die angegebene Formel ist unmöglich) wird durch Fällung als weißer käsiger Niederschlag erhalten, krystallisirt aus kochendem Wasser in schönen Nadeln. Auch das leichter lösliche *Cadmiumsalz* krystallisirt ähnlich. Die durch Reduction mit Zinn und Salzsäure daraus dargestellte *Amidotoluylsäure*  $C_7H_7(NH_2)O_2$  bildet haarähnliche, schwach gelb gefärbte Nadeln, vom Schmelzpunkt 164 bis 165°. In Wasser ist sie ziemlich leicht löslich. Ihr *Barytsalz*  $(C_7H_7(NH_2)O_2)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$  ist in Wasser äußerst leicht löslich. Es wurde aus der weingeistigen Lösung mit Aether gefällt. Das *Kupfersalz*  $(C_7H_7(NH_2)O_2)_2Cu$  fällt bei dem doppelten Austausch als ein lebhaft grünes krystallinisches Pulver nieder. Das *Bleisalz*  $(C_7H_7(NH_2)O_2)_2Pb$  ist ein gelbliches Pulver, aus heißem Wasser in gelblichen Nadeln krystallirend. Das *Silbersalz*  $C_7H_7(NH_2)O_2Ag$  kry-

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 102; Chem. Centr. 1869, 932; Bull. soc. chim. [2] XII, 319.

## Säuren.

Isomem Wasser in glänzen-  
 der Einwirkung einer frisch  
 Säure (sic!) verwandelt  
 in *Nitrooxytoluylsäure* C  
 r lange goldgelbe, in W  
 187 bis 188° schmelzen  
 Schwefelsäure fast zin  
 ol. Wasser und zerfließt

der Mutterlauge des schw  
 lzsäure abgeschiedene Sä  
 krystallisiren aus Weing

Die eine, derbe wasser  
 , schmilzt bei 220°, ander  
 molzen bei 217 bis 218°  
 trennen. In Wasser sich  
 teilt ferner mit, dass er  
 206° schmelzenden Modi  
 (aus Bromxylol vom S  
 msäure dargestellt) mit

*Isotoluylsäure*  $C_6H_5O_2$  erhalten habe.  
 Nadeln von buttersäureartigem Geruch  
 schmelzend, sehr leicht in Wasser löslich  
 verdampfen flüchtig. Ihr *Kalksalz* ( $C_6H$   
 wurde aus Alkohol in Nadeln krystallisirt  
 Wasser sehr leicht löslich sind. Durch  
 Chromsäure gab sie, wie es scheint, *Isotol*

Beim Behandeln von Cyankalium m  
 sulfos. Kali nach der von Merz (1) ang  
 und nachheriges Zersetzen mit Kalilös  
 Engelhardt und P. Latschinoff  
 Toluylsäuren. Das  $\alpha$ -toluolsulfos. Kali  
 Cyankalium ein Oel, welches mit Kalilös

(1) Jahresber. f. 1868, 641. — (2) Zeitschr. f.

schmelzende Toluylsäure gab, deren Barytsalz die Zusammensetzung  $C_7H_7BaO_2$  hatte.  $\beta$ -Toluolsulfos. Kali, welches noch  $\alpha$ -Salz enthielt, gab, auf dieselbe Weise behandelt, ein bei  $120^\circ$  schmelzendes Gemenge beider Toluylsäuren. Die Untersuchung wurde wegen Mangel an Material nicht weiter ausgeführt.

Kresotinsäure.

Bei der Einwirkung von Kohlensäure und Natrium auf bei  $203^\circ$  siedendes Kresol aus Steinkohlentheeröl erhielten bekanntlich Kolbe und Lautemann die bei  $153^\circ$  schmelzende und dann bei  $144^\circ$  erstarrende Kresotinsäure  $C_8H_8O_3$ . Dieselbe Säure erhielt Vogt (1) beim Behandeln des *Monochlorxylols*  $C_8H_9Cl$  mit Schwefelsäure und darauf folgendes Schmelzen mit Kalihydrat. Die Säure war in kaltem Wasser wenig, mehr in heißem löslich, eben so löslich in Alkohol und Aether, und färbte Eisenchlorid violett. Beobachteter Schmelzpunkt  $148^\circ$ . Es muß angenommen werden, daß beim Behandeln von Chlorxylol  $C_8H_9Cl(C_6H_5)_2$  mit Schwefelsäure der Körper  $C_6H_5.C_8H_9Cl.C_6H_5SO_3H$  gebildet worden ist. Durch Einwirkung des schmelzenden Kali's sind Chlor und der Rest  $SO_3H$  zuerst durch Hydroxyl  $OH$  ersetzt worden. So entstand der Körper  $C_6H_5.C_8H_9(OH).C_6H_5OH$ , der durch das Kali weiter oxydirt Kresotinsäure gab  $C_6H_5.C_8H_9(OH).CO_2H$ .

Gebromtes Xylol giebt ebenfalls auf diesem Wege Kresotinsäure.

Engelhardt und Latschinoff (2) haben aus den drei isomeren Kresolen *drei* isomere *Kresotinsäuren* dargestellt, durch Einwirkung von Kohlensäure und Natrium auf erstere. 10 Grm.  $\alpha$ -Kresol gaben auf diese Weise nur 0,2 Grm.  $\alpha$ -Kresotinsäure. Diese schmilzt bei  $147$  bis  $150^\circ$ , ist löslich in kochendem Wasser, krystallisirt in langen Nadeln und wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Sie (3)

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 284; Bull. soc. chim. [2] XII, 221; Zeitschr. Chem. 1869, 578. — (2) In der S. 447 angeführten Abhandlung. — (3) Zeitschr. Chem. 1869, 712; Journ. d. russ. chem. Ges. 1869, 224.

erhielten diese Säure auch beim Zusammenschmelzen des xylolsulfos. Kali's mit Kalihydrat. (1000 Grm. Xylol aus Steinkohlentheeröl wurden mit Schwefelsäure verbunden, aus der entstandenen Sulfosäure das Kalisalz dargestellt, das mit Kalihydrat zersetzt wurde.) Nach Auflösung der Schmelze in Wasser und Zersetzen mit Salzsäure wurde mit Aether extrahirt, der ätherische Auszug mit Sodalösung geschüttelt und darauf abgehoben. Beim Verdunsten des Aethers blieb ein Gemenge von Xylenolen zurück, welche nicht gut getrennt werden konnten. Die von der Bearbeitung des Aetherauszugs resultirende wässrige Sodalösung wurde eingeeengt, mit Salzsäure versetzt und die ausgeschiedene  $\alpha$ -Kresotinsäure (beobachteter Schmelzpunkt 147 bis 150°) mehrere Male aus Wasser umkrystallisirt. Die Bildung der  $\beta$ -Kresotinsäure aus  $\beta$ -Kresol geht viel leichter vor sich, wie im vorhergehenden Falle. Da das  $\beta$ -Kresol noch  $\alpha$ -Kresol enthielt, so entstanden auch die entsprechenden Kresotinsäuren. Das ausgeschiedene Gemisch beider Säuren wurde mit kleinen Mengen Wasser ausgekocht und die aus jeder Auskochung erhaltene Portion besonders gesammelt. Die letzten Auskochungen enthielten nur  $\alpha$ -Kresotinsäure, die ersten Auskochungen  $\beta$ -Kresotinsäure. Sie krystallisirt beim Erkalten der Lösung in langen, bei 114° schmelzenden Nadeln. Eisenchlorid färbt die Säure violett. Ihr Barytsalz ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und bleibt beim Verdampfen der alkoholischen Lösung als brauner Syrup zurück.  $\gamma$ -Kresotinsäure bildet sich aus  $\gamma$ -Kresol, Kohlensäure und Natrium sehr leicht und in großer Menge. Sie ist löslich in kochendem Wasser, krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 168 bis 173° und wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Das Barytsalz ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt in zu Sternen vereinigten Nadeln.

Kresotin-  
säure.

A. Faust (1) beschreibt die *Bromphthalsäure*  $C_8H_5BrO_4$

Bromphthal-  
säure.

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 107; Bull. soc. chim. [2] XII, 317.

Bromphtal-  
säure.

und *Nitrophthalsäure*  $C_8H_5(NO_2)O_4$  und eini  
*Brom* tritt nur schwierig in *Phtalsäure* ein  
 24-stündigem Erhitzen von reiner Phtalsäure  
 sigem Brom (im Verhältniß 4 : 5) und W  
 schmolzenen Röhren auf 180 bis 200° war  
 ser Theil der Phtalsäure unverändert g  
 Röhreninhalt wurde zur Trockene verdamp  
 krystallisiren aus Wasser, wobei die Bromp  
 Mutterlauge bleibt, von der Phtalsäure mi  
 dann in das Kalisalz verwandelt und dieses  
 holtes Umkrystallisiren aus heißem 90-grü  
 gereinigt. Aus der wässerigen Lösung  
 wurde die Säure durch Schwefelsäure ab  
 durch Aether ausgeschüttelt. Die *Bromphta*  
 Neigung, aus ihren Lösungen, wenn sie n  
 rein ist, als allmählig erhärtendes Oel sich  
 Rein bildet sie ein weißes Krystallpulver,  
 Wasser, Alkohol und Aether, das zwische  
 schmilzt. Das *Kalisalz*  $C_8H_5BrO_4K_2 + 2$   
 sirt aus heißem Alkohol in langen weißen  
 deln, zerfließt an der Luft, verliert sein Kr  
 120°. Aus demselben wurden nachfolgende  
 doppelte Umsetzung erhalten : *Barytsal*  
 $+ 2 H_2O$ , weißes, bei Vergrößerung krysts  
 nendes Pulver, schwer löslich in Wasser.  
 wasser entweicht bei 140°. *Bleisalz*  $C_8H_5Br$   
 Pulver, in Wasser fast unlöslich, auch s  
 Essigsäure. Beim Kochen mit viel Essigsä  
 ung, aus der sich beim Erkalten ein Kr  
 scheidet. *Kupfersalz*  $C_8H_5BrO_4Cu$ . Hell  
 schwer löslich in Wasser. *Silbersalz*  $C_8H_5Br$   
 ser käsiger Niederschlag, schwer löslich in  
*Aethyläther* wird erhalten durch Sättigen ei  
 Bromphtalsäure in absolutem Alkohol mit t  
 säuregas. Er ist ein schwach gelbes Oel  
 lichem Geruch, siedet bei etwa 295° unter

setzung. Die *Nitrophthalsäure* wurde erhalten durch Digestion von Phtalsäure mit einem Gemische gleicher Theile roher Salpetersäure und Schwefelsäure. Nach 24 Stunden verdünnt man mit Wasser, wodurch der grösste Theil der Nitrophthalsäure ausgeschieden wird; den Rest entzieht man mit Aether. Die so erhaltene Säure wird in das Kalisalz verwandelt, und dieses durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem 90-grädigem Alkohol gereinigt. Aus der wässerigen Kalisalzlösung wird die *Nitrophthalsäure* mit Schwefelsäure abgeschieden und durch Aether ausgeschüttelt. Sie krystallisirt aus Aether in bläsgelben Prismen, die zwischen 208 bis 210° schmelzen, unter Wasserabgabe und Bildung von Anhydrid. Sie ist leicht löslich in Wasser und Aether. Das *Kalisalz*  $C_8H_5(N\Theta_2)\Theta_4K_2 + H_2\Theta$  wird durch Fällen seiner wässerigen Lösung mit Alkohol in gelblichen Krystallen erhalten. Aus heissem 90-procentigem Alkohol krystallisirt es wasserfrei. Leicht löslich in Wasser, aber luftbeständig, verliert das Krystallwasser bei 120°. Das *saure Ammoniumsalz*  $C_8H_5(N\Theta_2)\Theta_4NH_4 \cdot H + H_2\Theta$  scheidet sich beim Vermischen der alkoholischen Lösung des neutralen Salzes mit freier Säure in feinen gelblich-weißen Nadeln aus. Das neutrale Salz krystallisirt schwer. Das *Barytsalz*  $C_8H_5(N\Theta_2)\Theta_4Ba + 2H_2\Theta$  krystallisirt aus übersättigter Lösung in gelblichen, glänzenden Blättern. Schwer löslich. Krystallwassergehalt ist bei verschiedenen Krystallisationen verschieden. Vorstehende Angabe bezieht sich auf den Mittelwerth. Verliert sein Krystallwasser bei 150°. Das *Zinksalz*  $C_8H_5(N\Theta_2)\Theta_4Zn + 1\frac{1}{2}H_2\Theta$  ist ein gelbes Pulver, das bei Vergrößerung aus quadratischen Tafeln zu bestehen scheint. Leicht löslich in Wasser. Verliert sein Krystallwasser bei 130°. *Bleisalz*  $C_8H_5(N\Theta_2)\Theta_4Pb + 1\frac{1}{2}H_2\Theta$ . Schwer löslicher weißer Niederschlag. Das *saure Kupfersalz*  $(C_8H_4(N\Theta_2)\Theta_4)_2 \cdot Cu + 5H_2\Theta$  scheidet sich beim Erhitzen einer klaren Lösung des Kalisalzes und schwefels. Kupferoxyds als schwer lösliches blaugrünes Pulver aus, das aus mikroskopischen

Nadeln besteht. Verliert sein Krystallwasser bei 150°. *Silbersalz*  $C_8H_5(NO_2)O_4Ag_2$ , weißes, schwer lösliches Pulver. Der Aethyläther bleibt beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung als allmählig krystallinisch erstarrendes Oel zurück. Die beschriebene *Nitrophthalsäure* scheint dieselbe zu sein, welche Laurent durch anhaltendes Kochen von Naphtalin mit Salpetersäure erhalten hat. Neben dieser *Nitrophthalsäure* tritt noch eine andere, wahrscheinlich mit ihr *isomere* in geringer Menge auf, deren *Barytsalz*  $C_8H_5(NO_2)O_4Ba + H_2O$  ein rothes, amorphes, in Wasser schwer lösliches Pulver darstellt.

Synthese der  
Terephthal-  
säure.

Während Carius (1) durch Oxydation der Benzoë-säure mittelst Braunstein und Schwefelsäure, neben *Ameisensäure* und Kohlensäure nur *Phtalsäure* erhielt, giebt A. C. Oudemans (2) an, daß sich hierbei auch *Terephthalsäure* bilde. Er kochte das Product der Einwirkung von Benzoë-säure, Braunstein und Schwefelsäure mit Kalk und viel Wasser aus, filtrirte und dampfte ein. Hierbei schied sich allmählig ein sehr schwer lösliches Kalksalz in voluminösen Krusten ab. Die aus diesem Kalksalz abgeschiedene Säure enthielt neben Benzoë-säure noch eine in kochendem Wasser kaum lösliche Substanz, welche sich durch folgende Eigenschaften als *Terephthalsäure* auswies. Sie ist in Alkohol und Aether fast unlöslich, in Alkalien sehr leicht löslich; aus einer sehr verdünnten warmen Lösung in Ammoniak durch Salzsäure niedergeschlagen, trocknet sie auf dem Filter zu einer seideglänzenden, papierartigen Masse ein. Sie sublimirt bei ziemlich hoher Temperatur ohne vorher zu schmelzen. Ein Theil derselben wurde durch Erhitzen mit der  $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge Phosphorchlorid in die Chlorverbindung des Säureradicals übergeführt und daraus nach möglichst vollständiger Entfernung des gebildeten Phosphoroxychlorids durch Behandeln mit Methylalkohol der correspondirende *Methyläther*  $C_8H_4(CH_3)_2O_4$  bereitet. Der-

(1) Jahresber. f. 1868, 549. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 84.



selbe ist schwer löslich in Alkohol und zeigt sich, aus diesem <sup>Mellithsäure.</sup> umkrystallisirt, als ein Haufwerk von flachen, sehr glänzenden weissen Nadeln, die bei  $140^{\circ}$  schmelzen und unzersetzt sublimiren. Ein anderer Theil der Säure wurde der beschriebenen Methode analog in den *Aethyläther*  $C_8H_4(C_2H_5)_2O_4$  umgewandelt. Dieser ist in Weingeist sehr löslich und schmilzt bei  $44^{\circ}$ . Breitet man eine kleine Menge dieser Schmelze auf einer Glasplatte aus, so beharrt sie einige Zeit in einem Zustande der Ueberschmelzung. Allmähig bilden sich an verschiedenen Stellen kleine Krystallpünktchen, welche die Centra nach Aussen sich verbreitender Krystallnadeln bilden. Diese Eigenschaft des Aethyläthers der Terephtalsäure kann nach Oudemans zur Erkennung selbst kleiner Mengen Terephtalsäure dienen. Bei der beschriebenen Methode beträgt die Ausbeute an Terephtalsäure bei Anwendung von 30 bis 50 Grm. Benzoësäure, nach viertägiger Einwirkung 0,7 bis 1,0 Grm.

J. Kachler (1) bestätigt zunächst frühere (2) An- <sup>Perubalsam.</sup> gaben, daß der Perubalsam neben Zimmtsäure und Harzen wesentlich *Zimmtsäure-Benzyläther* enthalte und empfiehlt zur Darstellung des Benzylalkohols folgendes Verfahren. Der Perubalsam wird mit seinem doppelten Volum concentrirter alkoholischer Kalilauge geschüttelt (wobei zimmts. Kali sich abscheidet), hierauf warmes Wasser zugesetzt und das sich abscheidende Oel mit dem vierfachen Volum wässeriger Kalilauge von 1,3 spec. Gewicht so lange erhitzt, bis die früher getrennten Schichten sich zu einer klaren Flüssigkeit gelöst haben. Die beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle werden abgepresst und die Lauge verdünnt und gekocht, wobei der Benzylalkohol übergeht. Der Benzylalkohol war nur schwach gelblich gefärbt und destillirte bei  $202-205^{\circ}$ . Die zuletzt abgeschiedenen Krystalle

(1) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LIX, 523; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 512; J. pr. Chem. CVII, 307; Chem. Centr. 1869, 906; Zeitschr. Chem. 1870, 59; Bull. soc. chim. [2] XIII, 460. —

(2) Vgl. Jahresber. f. 1868, 566.

**Perubalsam.** waren ein Gemenge von zimmts. und benzoës. Kali, von welch' letzterer Säure Kachler annimmt, daß sie durch Oxydation des Benzylalkohols entstanden sei, weil durch directe Verseifung des Perubalsams mit weingeistiger Kalilauge *nur* Zimmtsäure erhalten werde. Destillirt man das rohe Oel, welches durch Schütteln von Perubalsam mit wässeriger Kalilauge erhalten wird, so geht neben Benzylalkohol *Stilben*  $C_{14}H_{12}$  in bei  $120^{\circ},7$  schmelzenden Kry- stallen über. Die alkalische Lauge enthält neben benzoë- säurehaltiger Zimmtsäure ein vanilleartig riechendes *Harz*, das beim Schmelzen mit 3 Th. Kalihydrat viel *Protocate- chusäure* lieferte. Kachler untersuchte noch die Schmelz- punkte verschiedener Mischungen von Benzoësäure und Zimmtsäure :

Zimmtsäure	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Benzoësäure	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Schmelzp.	$133^{\circ},3$	$126^{\circ},6$	$118^{\circ}$	$108^{\circ}$	$98^{\circ},7$	$84^{\circ},3$	$87^{\circ},1$	$101^{\circ}$	$106^{\circ}$	$111^{\circ},5$	$123^{\circ},3$

C. Kraut (1) hat gleichfalls den Perubalsam unter- sucht und dabei folgende Resultate erhalten. Das nach dem Schütteln von Perubalsam mit Natronlauge und Aether aus der ätherischen Schicht durch Abdestilliren und Trock- nen im Wasserstoffgas bei  $120^{\circ}$  erhaltene *Perubalsamöl*, gab bei der Destillation (am Besten im Kohlensäurestrom und unter vermindertem Druck) zunächst wenig *Benzyl- alkohol*, dann als Hauptmenge *benzoës. Benzyläther*  $C_7H_7\Theta$ .  $C_7H_5\Theta$ , eine farblose, dickölige, bei  $303$  bis  $304^{\circ}$  (corr.) siedende Flüssigkeit von  $1,114$  spec. Gew. bei  $18^{\circ},5$ . Bei Gegenwart von Wasser zersetzt er sich beim Erhitzen. Bei etwa  $360^{\circ}$  destillirt endlich *Zimmtsäure-Benzyläther*  $C_7H_7\Theta$ .  $C_9H_7\Theta$ , ein Oel von  $1,050$  spec. Gew. bei  $23^{\circ}$ . In der Retorte blieben noch dunkle, dickflüssige Massen und im Destillat ist etwas *Stilben* enthalten. Das nicht destillirte

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 180; Ann. Chem. Pharm. CLII, 129; Zeitschr. Chem. 1869, 437; Chem. Centr. 1869, 904.

Perubalsamöl wurde mit weingeistiger Kalilauge verseift <sup>Perubalsam.</sup> und unter den Producten außer Zimmtsäure und Benzoë-säure nur Benzylalkohol, nie Zimmtalkohol nachgewiesen. Kraut schließt hieraus, daß wenigstens der von Ihm untersuchte Perubalsam kein Styracin enthalten habe. Daß der daraus dargestellte Zimmtsäure-Benzyläther nicht krystallisirte, möchte von unvollkommener Reinheit desselben herrühren.

Das Harz des Perubalsams löst sich in Alkalien und wird durch Säuren als gelbes, beim Erhitzen schmelzendes Pulver gefällt; es enthält 66,3 bis 67,3 pC. Kohlenstoff und 6,2 bis 6,3 pC. Wasserstoff.

L. Barth (1) fand, daß die Phloretinsäure beim <sup>Phloretin-säure.</sup> Schmelzen mit 6 Th. Kalihydrat Paraoxybenzoësäure liefert (Schmelzpunkt  $210^{\circ}$ ), wie die isomere Hydroparacumarsäure (vgl. unten).

J. Buchanan und C. Glaser (2) haben aus der <sup>Phenylpropionsäure.</sup> *Phenylpropionsäure* (3) durch Einführung eines Atoms Sauerstoff die Paramodification der *Oxyphenylpropionsäure* erhalten, welche mit der *Hydroparacumarsäure* von Hlasiwetz (4) identisch ist. Sie theilen über die hierbei dargestellten Verbindungen Folgendes mit. Zunächst wurde die Hydrozimmtsäure durch Behandlung mit Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. unter Abkühlen in *Nitrophenylpropionsäure*  $C_6H_4(NH_2)C_3H_5O_2$  verwandelt, welche schwach gelbe federförmig gruppirte Krystalle bildet. Sie erweicht in der Wärme und ist bei  $153^{\circ}$  vollständig geschmolzen. Kaltes Wasser löst sie wenig, kochendes leichter, Aether und Weingeist ziemlich leicht. Bei der Oxydation giebt sie Nitrodracylsäure, gehört daher der *Parareihe* an. Die

(1) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LX, 11; Ann. Chem. Pharm. CLII, 96; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 528; J. pr. Chem. CVII, 405; Chem. Centr. 1869, 761; Zeitschr. Chem. 1870, 113. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 193; Chem. Centr. 1869, 937; Bull. soc. chim. [2] XIII, 77. — (3) Jahresber. f. 1866, 367. — (4) Jahresber. f. 1867, 482.

Phenylpropionsäure.

durch Reduction mit Zinn und Salzsäure daraus dargestellte *Amidophenylpropionsäure*  $C_6H_4(NH_2)C_3H_5O_2$  schmilzt bei  $131^\circ$  und giebt unbeständige, an der Luft sich oxydirende Verbindungen mit Basen. Ihr *salzs. Salz*  $C_6H_4(NH_2)C_3H_5O_2 \cdot HCl$  bildet groÙe vierseitige, in Wasser und in Weingeist leicht lösliche Prismen. Das *schwefels. Salz*  $2 C_6H_4NH_2O_2 \cdot H_2SO_4$  krystallisirt aus Wasser in groÙen Krystallwarzen, aus Weingeist in Nadeln. Auch das *salpeters. Salz* krystallisirt gut. Bei der Reduction der Nitrosäure mit Zinn und Salzsäure entsteht das dem Carbostryl (1) entsprechende *Hydrocarbostryl*  $C_6H_4 \left\{ \begin{smallmatrix} NH \\ C_3H_4O \end{smallmatrix} \right\}$  als Nebenproduct, und scheidet sich beim Verdünnen der sauren Lösung mit Wasser in Nadeln aus. Es schmilzt bei  $160^\circ$ , destillirt unzersetzt, löst sich nicht in Wasser, aber in Weingeist, Aether, sowie in concentrirter Salzsäure, woraus es durch Wasser gefällt wird. Es enthält  $H_2O$  weniger als die *Amidophenylpropionsäure*, läßt sich aber aus dieser weder darstellen, noch in sie verwandeln.

Leitet man unter Abkühlung einen Strom von salpetriger Säure in die Lösung von salzs. *Amidophenylpropionsäure* in absolutem Weingeist, so scheiden sich beim Stehen vierseitige Nadeln, ohne Zweifel das *Chlorid* der *Diazo-phenylpropionsäure*  $C_6H_4(N \cdot NCl)C_3H_5O_2$  ab, die sehr zerfließlich sind und beim Kochen in verdünnter wässriger Lösung Stickstoffgas entwickeln. Die braune Lösung wurde mit Thierkohle entfärbt, mit Bleicarbonat gesättigt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit und eingeeengt. Es schied sich *Oxyphenylpropionsäure*  $C_6H_4(OH)C_3H_5O_2$  in kleinen, bei  $125^\circ$  Prismen aus. Sie ist leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aether. Das *Barytsalz*  $(C_6H_4O_2)_2Ba$  bildet krystallinische Warzen. Das *Silbersalz* ist ein weißer amorpher Niederschlag, oder bildet kleine Nadeln. Ein

(1) Jahresber. f. 1852, 494.

Tropfen *Eisenchlorid* färbt die kalte Lösung der Säure erst blau, dann tritt milchige Trübung ein. Concentrirte Salpetersäure färbt die kalte Lösung der Säure roth, und scheidet nach längerer Zeit lange Nadeln einer Nitroverbindung ab. Alkalische Kupferlösung wird beim Kochen reducirt.

Phenylpropionsäure.

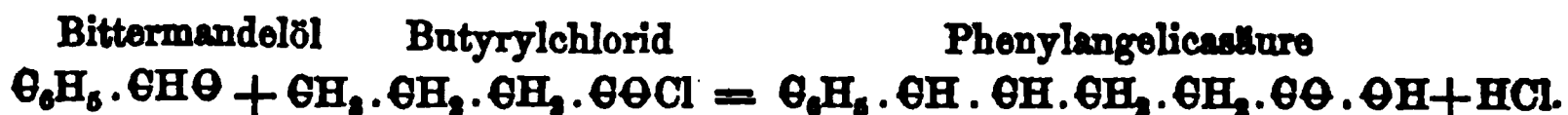
Durch Behandlung obiger Diazoverbindung mit concentrirter Bromwasserstoffsäure in der Wärme schied sich *Bromphenylpropionsäure*  $C_6H_4Br \cdot C_3H_5O_2$  ab, identisch mit der früher von Glaser (1) aus Hydrozimmtsäure dargestellten Säure. Beide geben bei der Oxydation Parabrombenzoësäure.

R. Fittig und P. Bieber (2) haben die der Zimmtsäure homologe *Phenylangelicasäure*  $C_{11}H_{12}O_2$  synthetisch [nach Analogie der Reaction von Bertagnini (3)] dargestellt. Gleiche Gewichtstheile Bittermandelöl und Butyrylchlorid (aus Gährungsbuttersäure) wurden in zugeschmolzenen Röhren lange Zeit auf 120 bis 130° erhitzt, die Masse mit verdünntem kohlens. Natron gekocht und das Filtrat mit Salzsäure versetzt. Die abgeschiedene Säure wurde in das Kalk- oder Barytsalz verwandelt und hieraus mit Salzsäure gefällt. Aus heissem Wasser krystallisirt sie in feinen langen farblosen Nadeln, die bei 81° schmelzen. In kaltem Wasser ist sie sehr schwer löslich, leichter in heissem Wasser, mehr noch in Weingeist. Sie ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Das *Barytsalz*  $(C_{11}H_{11}O_2)_2Ba$ , farrenkrautartige Nadeln, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leichter löslich. Das *Kalksalz*  $(C_{11}H_{11}O_2)_2Ca$  gleicht dem Barytsalz. Durch Oxydation mit chroms. Kali und Schwefelsäure giebt sie Bittermandelöl und Benzoësäure. Abgesehen von der Bildung vieler Nebenproducte erklärt

Phenylangelicasäure.

(1) Jahresber. f. 1866, 870. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 332; Chem. Centr. 1869, 935; Bull. soc. chim. [2] XII, 392; ausführl. Ann. Chem. Pharm. CLIII, 358. — (3) Jahresber. f. 1856, 473.

sich die Entstehung der Phenylangelicasäure nach der Gleichung :



Mellithsäure.

A. Baeyer (1) hat Seine, früher nur ihren Hauptresultaten nach bekannt gewordenen (2) Untersuchungen über *Mellithsäure* jetzt ausführlich mitgetheilt. Nachdem Er zunächst die früher bekannten Salze und Amidverbindungen der Säure nach der verdreifachten Molecularformel interpretirt, bemerkt Er weiter, daß das *Chlorid*  $C_6(COCl)_6$  durch Erhitzen der Mellithsäure mit der nöthigen Menge von Phosphorchlorid und fractionirte Destillation bereitet, als farbloses Oel erhalten wird, das beim Erkalten zu einer weichen Masse erstarrt. Es ist in Aether leicht löslich und wird von Wasser beim Kochen langsam unter Bildung von Mellithsäure gelöst.

Die Mellithsäure wird, besonders bei Gegenwart von Ammoniak, leicht von Natriumamalgam reducirt, wobei man später im Wasserbad erwärmt und so viel Wasser zufügt, daß keine Trennung in zwei Schichten erfolgt. Nach etwa 14 Tagen ist die Einwirkung beendigt; man neutralisirt mit Essigsäure, fällt die *Hydromellithsäure* mit Bleizucker aus, und zerlegt den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff. Die Säure bleibt beim Verdunsten als ein allmählig krystallinisch erstarrender Syrup zurück. Sie löst sich sehr leicht in Wasser oder Weingeist, schwer in Aether. Beim Erhitzen schmilzt sie unter Wasserverlust und bräunt sich in höherer Temperatur unter Kohlensäureentwicklung, zuletzt verkohlt sie. Ihre Formel  $C_{12}H_{12}O_{12}$  zeigt, daß die Mellithsäure 6 At. Wasserstoff aufgenommen hat. Sie ist sechsbasisch, bildet mit den Alkalien leicht lösliche,

(1) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 1; zum Theil Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 94; Zeitschr. Chem. 1869, 397; Bull. soc. chim. [2] XIII, 540; Chem. Centr. 1870, 264. — (2) Jahresber. f. 1866, 410.

mit den Erden und schweren Metallen theils lösliche, theils <sup>Mellithsäure.</sup> unlösliche Salze. Essigs. Kalk giebt in der Kälte keinen Niederschlag, aber beim Erhitzen entsteht eine beim Erkalten wieder verschwindende Fällung. Essigs. Magnesia giebt weder kalt noch warm einen Niederschlag, essigs. Baryt schon in der Kälte Flocken; essigs. Zink in der Kälte einen krystallinischen Niederschlag, löslich in überschüssiger Essigsäure, wieder fällbar durch Kochen. Essigs. Mangan verhält sich wie Kalklösung, essigs. Kupfer giebt einen flockigen bläulich-weißen Niederschlag; essigs. Blei einen weißen, etwas in Wasser, leicht in Essigsäure löslichen Niederschlag. Salpeters. Silber giebt keine Fällung. Das Ammoniak- sowie das Natronsalz trocknen gummiartig ein.

Das heiss gefällte *Bleisalz* entsprach der Formel  $C_{12}H_6O_{12}Pb_3$  (bei  $150^\circ$  getr.). Das gleichfalls amorphe *Silbersalz* ist  $C_{12}H_6O_{12}Ag_6$ . Der *Aether* der Hydromellithsäure wird durch Einleiten von Salzsäure in die weingeistige Lösung der Säure als dickflüssiges Oel erhalten. Er zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung flüssiger und starrer Producte. Mit Phosphorchlorid und Phosphoroxychlorid erhitzt, löst sich die Säure auf und durch Wasser wird eine gelbliche, schmierige Substanz, wahrscheinlich das Chlorid der Säure, abgeschieden. Uebermangansäure wirkt auf die alkalische Lösung der Säure nur langsam ein, Salpeter-Schwefelsäure greift sie nicht an. Beim Erhitzen mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure, sowie beim längeren Stehen geht sie in Isohydromellithsäure über. Mit Brom und Wasser auf  $130^\circ$  erhitzt, wird ein Theil der Säure zerstört, ein anderer verwandelt sich durch die Bromwasserstoffsäure in Isohydromellithsäure. Erhitzt man die Säure mit 6 Th. concentrirter Schwefelsäure, bis nahe beim Siedepunkt der Säure keine Entwicklung von Kohlensäure und schwefliger Säure mehr stattfindet, verdünnt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus, so hinterbleibt beim Verdunsten der ätherischen Lösung ein Gemenge von Iso-

**Mellithsäure** pyromellithsäure und Trimesinsäure. Letztere hinterblieb bei der Behandlung mit Wasser und zeigte nach der Reinigung die von Fittig (1) angegebenen Eigenschaften. Ihr gut krystallisirtes *Barytsalz*  $(C_9H_5O_8)_2Ba$  (bei  $180^\circ$  getr.) enthielt nach langem Stehen über Schwefelsäure nur  $1\frac{1}{2}$  Mol. Wasser.

Die durch wiederholtes Auflösen in wenig Wasser, hierauf durch Verwandlung in Bleisalz und Schütteln der mit verdünnter Schwefelsäure versetzten Lösung mit Aether weiter gereinigte *Isopyromellithsäure*  $C_8H_4(CO_2H)_4$  bildet warzige, bei  $238^\circ$  schmelzende Krusten. In Wasser sehr leicht, auch in wässerigem Aether leicht löslich, wird sie von trockenem Aether schwer gelöst. Auch in concentrirter Schwefelsäure ist sie leicht löslich, wenig in verdünnter. Sie sublimirt zum Theil beim Erhitzen. Die Säure giebt mit essigs. Magnesia weder in der Kälte noch in der Wärme einen Niederschlag, mit essigs. *Kalk* nach kurzer Zeit einen krystallinischen, mit essigs. Baryt einen flockigen Niederschlag, der beim Kochen körnig-krystallinisch wird. Chlorbaryum scheidet beim Stehen kleine Krystalle von octaëdrischem Habitus  $(C_{10}H_5O_8)_2Ba$  ab. Hierdurch ist die Isopyromellithsäure von der *Pyromellithsäure* (welche durch Chlorbaryum in feinen Nadeln gefällt wird), sowie von der *Trimesinsäure* (welche büschelförmig gruppirte Nadeln abscheidet) zu unterscheiden. Essigs. *Zink* trübt die Lösung beim Kochen vorübergehend. Essigs. *Mangan* giebt in der Hitze einen bleibenden krystallinischen Niederschlag. Aehnlich verhält sich essigs. *Kupfer*. Essigs. *Blei* giebt einen flockigen Niederschlag, der selbst beim Kochen in überschüssiger Essigsäure schwer löslich ist. Salpeters. Silber giebt keinen Niederschlag. Die concentrirte Säurelösung giebt mit Ammoniak zuerst ein krystallinisches *saures Salz*; das *neutrale Salz* ist sehr leicht lös-

(1) Jahresber. f. 1868, 376.



lich, krystallisirt aber beim Verdunsten. *Silberlösung* giebt <sup>Mellithsäure.</sup> hiermit einen aus kurzen dicken Nadeln bestehenden Niederschlag, der beim Erhitzen verpufft.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf isopyromelliths. Ammoniak bildet sich leicht *Hydroisopyromellithsäure*  $C_{10}H_{10}O_8$ , welche auf die nämliche Weise wie die Hydromellithsäure isolirt, aus der concentrirten Lösung nach Zusatz von Schwefelsäure mit Aether extrahirt wurde. Die Säure hinterbleibt beim Verdampfen als ein allmählig gummiartig eintrocknender Syrup. In Wasser ist sie sehr leicht löslich. Sie schmilzt beim Erwärmen, liefert bei weiterem Erhitzen ein öliges Destillat (Hydrobenzoëssäure?) und hinterläßt einen geringen Rückstand. Essigs. *Baryt* oder Barytwasser geben in concentrirter Lösung einen amorphen, beim Erwärmen zunehmenden Niederschlag; essigs. *Mangan* erst beim Kochen einen in der Kälte wieder verschwindenden Niederschlag. Essigs. *Blei* giebt einen amorphen weissen Niederschlag  $C_{10}H_8O_8Pb_2$  (bei  $150^\circ$  getr.). Salpeters. Silber giebt nicht mit der Säure, aber mit dem Ammoniaksalz einen weissen, aus kleinen Nadeln bestehenden Niederschlag  $C_{10}H_8O_8Ag_4$  (bei  $120^\circ$  getr.), der sich am Licht schnell färbt und trocken erhitzt, verpufft. Mit Jodäthyl erhitzt, liefert das Silbersalz einen öligen Aether, der bei der Destillation sich zersetzt.

Bei dem Erhitzen der Hydroisopyromellithsäure mit 5 Th. concentrirter Schwefelsäure sublimirt unter reichlicher Gasentwicklung *Benzöëssäure* und *Phtalsäure-Anhydrid*; nach dem Verdünnen mit Wasser mit Aether ausgeschüttelt, löst dieser, neben Isopyromellithsäure, *Isophtalsäure* und eine als *Hemimellithsäure*  $C_9H_8O_8$  bezeichnete Säure auf. Sie wurden als Barytsalze getrennt. Das schwerlöslichste Barytsalz, welches hauptsächlich letztere Säure enthält, wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und aus der Lösung die Säure durch Zusatz von Salzsäure gefällt. Die Hemimellithsäure bildet schöne farblose Nadeln. Sie schmilzt bei  $185^\circ$  theilweise, zersetzt sich aber dabei, indem

**Mellithsäure.** ein Sublimat von Benzoësäure und Phalsäure-Anhydrid entsteht. In Wasser ist sie ziemlich schwer löslich, krystallisirt aber nur langsam wieder aus; in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure ist sie sehr schwer löslich. Das Ammoniaksalz krystallisirt strahlig; es giebt mit Chlorbaryum einen krystallinischen Niederschlag  $(C_6H_5O_2)_2Ba + 5H_2O$ , der bei  $160^\circ$  3 Mol. Wasser verliert. Dasselbe Salz wird aus der concentrirten Lösung der Säure durch Barytwasser gefällt. Essigs. Blei giebt mit der Säure einen flockigen Niederschlag; salpeters. Silber giebt einen in der Wärme löslichen, beim Erkalten krystallinisch sich abscheidenden Niederschlag von der Formel  $C_6H_5Ag_3O_6$  (bei  $120^\circ$  getr.). Es verpufft beim Erhitzen.

Die bei der Destillation der Mellithsäure auftretende, von Erdmann (1) entdeckte Säure entspricht, wie Gerhardt (2) zuerst zeigte, der Formel  $C_{10}H_8O_8$ . Sie wird übrigens zunächst als *Anhydrid*  $C_{10}H_4O_8$  erhalten :



Dieses Anhydrid sublimirt in langen Nadeln oder destillirt beim schnellen Erhitzen der Pyromellithsäure als ein bald krystallinisch erstarrendes Oel. Es schmilzt bei  $286^\circ$  (die Säure bei  $264^\circ$ ), löst sich leicht in heißem Wasser, wobei es in Säure übergeht. Das Chlorid der Säure erhält man aus ihr durch längeres Erhitzen mit überschüssigem Phosphorchlorid und fractionirte Destillation. Es geht zuletzt krystallinisch über und läßt sich durch Auflösen in Aether von beigemengtem Anhydrid und Oxychlorid befreien. Der *Aethyläther* der Säure  $C_6H_4(CO_2C_2H_5)_4$ , durch Erwärmen des Silbersalzes mit Jodäthyl auf  $100^\circ$  erhalten, krystallisirt in kurzen platten Nadeln, schmilzt bei  $53^\circ$  und sublimirt in höherer Temperatur. In Wasser ist er unlöslich, in Weingeist löslich.

(1) Jahresber. f. 1851, 386. — (2) *Traité de chim. organ.* III, 838.

Die Pyromellithsäure wird durch Natriumamalgam in <sup>Mellithsäure.</sup> ähnlicher Weise wie die Mellithsäure reducirt, doch dauert die durch gelindes Erwärmen zu unterstützende Operation drei bis vier Wochen. Auf die gleiche Weise wie die Hydroisopyromellithsäure gereinigt, wird die *Hydropyromellithsäure*  $C_{10}H_{10}O_8$  als farbloser, allmählig krystallinisch erstarrender Syrup erhalten. Sie ist nicht zerfließlich, aber sehr leicht löslich in Wasser, schmilzt beim Erhitzen unter Aufschäumen und liefert ein farbloses, krystallinisch erstarrendes Destillat. Gegen Metalllösungen verhält sie sich der Hydromellithsäure ähnlich, nur sind erstere Salze etwas löslicher. Durch Erhitzen mit 5 Th. concentrirter Schwefelsäure liefert die Hydropyromellithsäure unter reichlicher Entwicklung von Kohlensäure und schwefliger Säure etwas Benzoëssäure, und im Rückstand neben Pyromellithsäure Isophthalsäure und eine neue, als *Trimellithsäure*  $C_9H_6O_8$  bezeichnete Säure. Die Säuren wurden zunächst der verdünnten Lösung mit Aether entzogen, zuerst in Barytsalze verwandelt, der schwerer lösliche Theil in Bleisalz übergeführt und die daraus abgeschiedene Säure nach dem Schmelzen mit Aether behandelt, wobei das Anhydrid der Pyromellithsäure zurückblieb, die Trimellithsäure in Lösung ging. Sie krystallisirt in undeutlichen warzenförmigen Massen, schmilzt bei  $216^\circ$ , und destillirt in höherer Temperatur in beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Oeltropfen. In Wasser und in Aether ist sie ziemlich leicht löslich. Das Ammoniaksalz der Säure ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in concentrisch vereinigten Nadeln. Chlorbaryum fällt nicht die Säure, aber mit dem Ammoniaksalz giebt es, namentlich reichlich beim Kochen, warzenförmige Krystalle des *Barytsalzes*  $(C_9H_6O_8)_2Ba_3 + 3H_2O$ . Mit essigs. Blei giebt die Säure einen flockigen, in Essigsäure fast unlöslichen Niederschlag. Silberlösung fällt die Säure, vollständiger auf Zusatz von Ammoniak.

Die Hydromellithsäure verwandelt sich, wie erwähnt, unter verschiedenen Umständen in die isomere *Isohydro-*

**Mellithsäure.** *mellithsäure*  $C_{12}H_{12}O_{12}$ . Man erhitzt sie mit dem gleichen Volum starker Salzsäure auf  $180^{\circ}$  (wobei eine geringe Nebenzersetzung durch Auftreten von etwas Kohlensäure sich bemerklich macht) und erhält so die Hauptmenge in büschelförmig gruppirten, kurzen dicken Säulen krystallisirt, den Rest gewinnt man durch Eindampfen und Ausziehen des trockenen Rückstandes mit Salzsäure. In Wasser ist sie leicht löslich, schwer in Salzsäure. Beim Erhitzen schmilzt sie unter Aufblähen und hinterläßt sehr viel Kohle. Sie ist sehr beständig, wird z. B. durch Erhitzen mit starker Salzsäure auf  $300^{\circ}$ , oder Kochen mit einem Gemenge von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure nicht verändert. Chroms. Kali und Schwefelsäure greift sie leicht unter Bildung von Kohlensäure, Essigsäure und anderer Producte an. Das *Ammoniakals* der Säure bleibt beim Verdampfen als wavelitartig erstarrender Syrup. Mit essigs. Baryt giebt die Säure eine flockige Fällung, löslich in wenig Essigsäure, essigs. Mangan erst in der Hitze eine flockige, wieder verschwindende Fällung. Essigs. Blei giebt einen flockigen, selbst in warmer verdünnter Essigsäure schwer löslichen Niederschlag  $C_{12}H_6O_{12}Pb_3$  (bei  $180^{\circ}$  getrocknet). Das *Silbersals* ist ein weißer, feinkörniger Niederschlag, der sich beim Kochen nicht schwärzt. Durch Behandlung desselben mit Jodmethyl bei  $100^{\circ}$  wurde der *Methyläther* der Isohydromellithsäure  $C_6H_6(GO_2GH_3)_6$  in bei  $125^{\circ}$  schmelzenden Krystallnadeln erhalten. Er ist nicht in Wasser, sehr leicht in Weingeist löslich.

Beim Erhitzen mit Schwefelsäure verhält sich die Isohydromellithsäure eben so wie die Hydromellithsäure, doch bedarf sie zur Zersetzung einer höheren Temperatur und liefert dieselben Producte wie diese.

Beim Erhitzen der Isohydromellithsäure mit 6 At. Brom und Wasser auf  $100^{\circ}$  entfärbt sich die Mischung nur sehr langsam, und es bleibt ein großer Theil der Isohydromellithsäure (1) unverändert. Aehnlich, nur schneller ver-

(1) In der Originalabhandlung ist constant Hydromellithsäure angegeben, während offenbar Isohydromellithsäure gemeint sein muß.

laufend, ist die Reaction bei  $180^{\circ}$ . Neben Kohlensäure <sup>Mellithsäure.</sup> wurde unveränderte Säure und eine bromhaltige Säure beobachtet, welche das Brom leicht an Silberlösung abgibt und beim Erhitzen verkohlt.

Von den nach der Theorie von Kekulé möglichen zwölf Benzolcarbonsäuren fehlen jetzt nur noch zwei, die anderen sind :

$\Theta_6(\Theta\Theta_6H)_6$	Mellithsäure.		
$\Theta_6H(\Theta\Theta_6H)_5$	Unbekannt.		
$\Theta_6H_2(\Theta\Theta_6H)_4$	Pyromellithsäure.	Isopyromellithsäure.	Unbekannt.
$\Theta_6H_3(\Theta\Theta_6H)_3$	Trimesinsäure.	Hemimellithsäure.	Trimellithsäure.
$\Theta_6H_4(\Theta\Theta_6H)_2$	Phtalsäure.	Isophtalsäure.	Terephtalsäure.
$\Theta_6H_5(\Theta\Theta_6H)_1$	Benzoëssäure.		

Hieran reihen sich die Hydrobenzolcarbonsäuren, von welchen bis jetzt nur fünf Glieder bekannt sind.

Durch Erhitzen von trockener Camphersäure ( $C_{10}H_{16}\Theta_4$ ) <sup>Bromcamphersäure.</sup> mit Brom auf  $120^{\circ}$  erhielt F. Wreden (1) *Monobromcamphersäure-Anhydrid*  $C_{10}H_{15}Br\Theta_3$ . Ergiebiger, mit 50 pC. Ausbeute, erhält man dieses Bromid durch Erhitzen des Anhydrids mit Brom; zuerst addirt sich das Brom zu, bei weiterem Erhitzen spaltet sich Bromwasserstoffsäure ab, welche beim Oeffnen der Röhre entweicht. Das bromirte Anhydrid wurde aus warmem Alkohol umkrystallisirt; es fängt bei  $60^{\circ}$  unter theilweiser Zersetzung zu sublimiren an. In Wasser, kaltem Alkohol und Aether ist es fast unlöslich. Beim Kochen dieses Bromanhydrids mit Wasser erhielt Wreden eine Säure  $C_{10}H_{14}\Theta_4$ , welche leicht löslich in Aether, Alkohol und kochendem Wasser ist. Aus der wässerigen Lösung krystallisirt sie in federartig vereinigten Nadeln. Sie fängt bei  $110^{\circ}$  an zu sublimiren und schmilzt bei  $201^{\circ}$  (Erstarrungspunkt bei  $197^{\circ}$ ). Bei längerem Erhitzen auf  $200^{\circ}$  zersetzt sich die Säure und der

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 552; Bull. soc. chim. [2] XIII, 367.

Schmelzpunkt wird erniedrigt. Das *Blei-* und *Kupfersalz* lösen sich in kochendem Wasser auf und krystallisiren beim Erkalten, das *Natronsalt* bildet einen zerfließlichen Syrup. Das *Kalk-* und *Cadmiumsalt* sind in Wasser leicht löslich, letzteres krystallisirt in Nadeln beim Versetzen der Lösung mit Alkohol.

Naphtalin-  
carboxyl-  
säure.

A. E g h i s (1) stellte nach dem Verfahren von W u r t z (siehe diesen Bericht S. 552) durch Erhitzen einer Mischung von Monobromnaphtalin und Chlorkohlensäureäther mit Natriumamalgam auf 110° *Naphtalincarboxylsäure*  $C_{10}H_7 \cdot CO_2H$  dar. Gleichzeitig erhielt Er eine gewisse Menge von Quecksilbernaphtyl (2). Durch Ausziehen der festgewordenen Masse mit Aether wurde eine noch viel unverändertes Monobromnaphtalin enthaltende Lösung des Aethyläthers der Säure erhalten, welche mit alkoholischer Kalilauge verseift und mit Salzsäure gefällt wurde. Durch Auskochen mit Wasser wurde die Säure beim Erkalten in kleinen weißen, bei 160° schmelzenden Nadeln erhalten.

Piperinsäure.

R. Fittig und W. H. Mielck (3) haben die *Piperinsäure* einem eingehenderen Studium unterworfen. Sie stellten dieselbe nach der Methode von v. Babo und Keller (4) durch Erhitzen des Piperins mit alkoholischer Kalilösung dar. Die aus dem Kalisalz abgeschiedene und durch Umkrystallisiren gereinigte Piperinsäure schmilzt zuerst bei 216 bis 217°, die einmal geschmolzen gewesene Säure jedoch stets constant bei 212 bis 213°, und nicht, wie v. Babo und Keller angeben, bei 150°. Wenige Grade über ihren Schmelzpunkt erhitzt, sublimirt sie unter theilweiser Zersetzung in feinen gelben Nadeln. Mit rei-

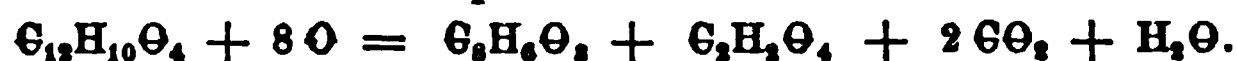
(1) Compt. rend. LXIX, 360; Bull. soc. chim. [2] XII, 197; Ann. Chem. Pharm. CLIV, 250; J. pr. Chem. CVII, 384; Zeitschr. Chem. 1869, 630. — (2) Jahresber. f. 1867, 715. — (3) Zeitschr. Chem. 1869, 326; Chem. Centr. 1869, 465; Bull. soc. chim. [2] XII, 389; ausführl. Ann. Chem. Pharm. CLII, 25. — (4) Jahresber. f. 1857, 418.

nem Wasser läßt sich die Piperinsäure tagelang auf 230° <sup>Piperinsäure.</sup> erhitzen, ohne sich merklich zu zersetzen, bei 235 bis 245° dagegen zersetzt sie sich vollständig in Kohlensäure und ein Gemenge von verschiedenen, nicht sauren harzartigen Körpern. Sehr verdünnte Salzsäure bewirkt anscheinend dieselbe Zersetzung schon bei einer Temperatur unter 160°, concentrirte Salzsäure schon bei 100°. Beim Erhitzen mit Aetzkalk zersetzt sich die Piperinsäure fast vollständig in Kohle, Kohlensäure und Wasser. Es tritt nur eine Spur eines dem Phenol sehr ähnlichen Oeles auf. Beim Erhitzen von 1 Mol. piperins. Kali mit 2 Mol. Jodäthyl, 1 Mol. Kalihydrat und Alkohol bildet sich nur Piperinsäure-Aether (Schmelzpunkt 77 bis 78°), aber keine Spur von Aethyl-Piperinsäure-Aether. Acetylchlorid läßt sich über reinem Piperinsäure-Aether abdestilliren, ohne diesen zu zersetzen und auch beim Erhitzen damit in zugeschmolzenen Röhren bleibt fast die ganze Menge des Aethers unverändert. Mit Jodphosphor und wenig Wasser, oder mit reiner Jodwasserstoffsäure erhitzt, liefert die Piperinsäure keine Spur einer flüchtigen Jodverbindung. Das Ergebniß dieser Versuche führt zu dem Schlusse, daß die beiden Sauerstoffatome, welche die Piperinsäure außerhalb der Carboxylgruppe enthält, weder als Hydroxyl, noch als Meth- oder Aethoxyl u. s. w. vorhanden sind. Ein Gemisch von chroms. Kali und verdünnter Schwefelsäure oxydirt die Piperinsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher und vollständig bei gelindem Erwärmen zu Kohlensäure und Wasser. Wird eine wässrige Lösung von piperins. Kali mit einer Lösung von übermangans. Kali versetzt, so entfärbt sich jeder Tropfen des letzteren fast momentan, unter Abscheidung von braunem Manganoxydhydrat. Die Lösung nimmt einen sehr angenehmen cumarinartigen Geruch an und liefert bei der Destillation einen gut krystallirenden Körper von der Zusammensetzung  $C_8H_6O_3$ , welchen Fittig und Mielck *Piperonal* nennen.

Piperinsäure.

Piperin-  
säure

Piperonal

Oxal-  
säure

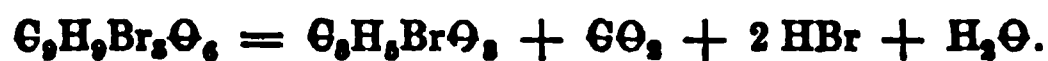
Das *Piperonal* krystallisirt aus Wasser in zolllangen, linienbreiten, stark glänzenden, völlig farblosen und durchsichtigen säulenförmigen Krystallen. Es ist in ungefähr 5- bis 600 Th. kaltem Wasser löslich, leichter in heißem, leicht in kaltem Alkohol und in jedem Verhältniß in siedendem Alkohol und in Aether. Es riecht dem Cumarin sehr ähnlich, schmilzt genau bei  $37^{\circ}$  und siedet ohne Zersetzung bei  $263^{\circ}$ . Es besitzt den scharf ausgeprägten Character eines Aldehyds, giebt mit saurem schwefligs. Natron eine dem schwefligs. Bittermandelöl-Natron sehr ähnliche, in Blättern krystallisirende, in Wasser und Alkohol wenig lösliche Verbindung, mit alkoholischem Ammoniak einen in Wasser schwer löslichen basischen Körper und geht sowohl bei weiterer Oxydation, wie auch beim Erhitzen mit alkoholischem Kali in eine um ein Sauerstoffatom reichere Säure über. Durch wässrige Alkalien wird es nicht verändert, sondern geht selbst bei der Destillation mit ziemlich concentrirter Kali- oder Natronlauge unzersetzt über. Daraus folgt, daß es kein Phenol-Hydroxyl enthält. Mit Natriumamalgam liefert es mehrere Producte: zwei verschiedene, sehr schön krystallirende Körper, von alkoholischem Character, die durch Acetylchlorid in gut krystallisirende Aether verwandelt werden, eine flüssige Verbindung (wahrscheinlich etwas unreines unangegriffenes Piperonal) und eine halbflüssige, schwer zu reinigende Substanz, welche die allgemeinen Eigenschaften eines Phenols besitzt. Neben Piperonal entsteht bei obiger Reaction in geringer Menge *Piperonylsäure*  $C_8H_6O_4$ , welche sich aus dem Destillationsrückstand durch Salzsäure abscheiden läßt. Aus reinem Piperonal erhält man die Piperonylsäure sehr leicht, wenn man zu der erwärmten wässrigen Lösung desselben so lange eine Lösung von übermangans. Kali hinzusetzt, bis der charac-



teristische Geruch des Piperonals verschwunden ist, dann <sup>Piperinsäure.</sup> filtrirt, eindampft und mit Salzsäure fällt. Weniger rein erhält man diese Säure durch Kochen des Piperonals mit alkoholischem Kali. Die Piperonylsäure, durch Umkrystallisiren aus Alkohol und durch Sublimation gereinigt, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem Wasser, kaltem Alkohol und in Aether schwer, in heissem Alkohol leichter löslich. Aus siedendem Wasser krystallisirt sie in sehr kleinen, aus Alkohol in grösseren, nadelförmigen Krystallen. Sie sublimirt in grossen, derben, völlig farblosen, spiegelnden Krystallen, die dem Anschein nach monokline Prismen mit schiefer Endfläche sind. Der Schmelzpunkt der mehreremal sublimirten Krystalle ist  $227^{\circ},5$  bis  $228^{\circ},5$ . Diese färben sich dabei nicht, während die nur aus Wasser oder Alkohol krystallisirte Säure zwar bei derselben Temperatur schmilzt, sich jedoch dabei gelb färbt. Die Sublimation beginnt schon vor dem Schmelzen. *Piperonyls. Kalk*  $(C_8H_5O_4)_2Ca + 3H_2O$ . Hübsche, meist büschelig vereinigte, farblose seideglänzende Nadeln oder Blättchen. In kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich. *Piperonyls. Baryt*  $(C_8H_5O_4)_2Ba + H_2O$  krystallisirt aus heissem Wasser, worin es leicht löslich ist, in harten glänzenden Prismen. *Piperonyls. Kali*  $(C_8H_5O_4K)$  krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen, harten, farblosen Prismen, aus Wasser in kleinen unansehnlichen Nadeln. In Wasser leicht, in siedendem Alkohol ziemlich leicht, in kaltem Alkohol wenig löslich. *Piperonyls. Silber*  $C_8H_5O_4Ag$ . Körnig-krystallinischer Niederschlag. Krystallisirt aus heissem Wasser in grossen schmalen farblosen, lichtbeständigen Blättchen. *Piperönyls. Zink*. Grosse farblose Spiefse, in kaltem Wasser schwer löslich. Die Lösung des Kalisalzes giebt mit Eisenchlorid einen hell zimmetbraunen Niederschlag, mit Quecksilberchlorid und salpeters. Bleioxyd weisse Fällungen. Durch Kupfersalze entsteht kalt ein lebhaft grün gefärbter Niederschlag, der beim Erhitzen der Flüssigkeit plötzlich seine Farbe

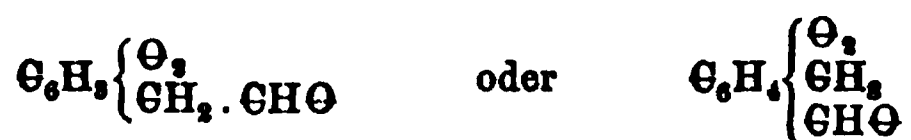
**Piperinsäure.** ändert und schwach hellblau, fast farblos wird. Bei der Destillation mit überschüssigem Kalk und gegen Chromsäurelösung verhält sich die Piperonylsäure fast genau so, wie die Piperinsäure. Auch von verdünnter Salpetersäure wird sie leicht unter Bildung von Kohlensäure und Oxalsäure oxydirt. Natriumamalgam wirkt nur äußerst langsam auf die Säure ein, unter Bildung einer in heißem Wasser und in Aether sehr leicht löslichen Säure, welche die allgemeinen Eigenschaften einer aromatischen Hydroxysäure besitzt. Die Piperonylsäure ist der Phtal-, Iso- und Terephtalsäure isomer. — Verdünnte Salpetersäure wirkt sehr energisch auf die *Piperinsäure* ein. Es entsteht ein nicht saurer, amorpher, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln wenig löslicher Körper, der bei längerem Kochen mit verdünnter Salpetersäure sich vollständig unter Bildung von viel Oxalsäure löst. Die von diesem Körper abfiltrirte Lösung enthält Piperonal oder eine bei 138 bis 139° schmelzende, gut krystallirende Nitroverbindung desselben. Beim Zusammenreiben von Piperinsäure mit etwas Wasser unter langsamem Zusatz von Brom verschwindet letzteres rasch, jedoch bleibt ein beträchtlicher Theil Piperinsäure unangegriffen, selbst wenn 2 Mol. Brom zu 1 Mol. Piperinsäure zugesetzt wurden. Löst man das mit Wasser gewaschene Product in heißem Alkohol, so krystallisirt beim Erkalten Piperinsäure aus und die Mutterlauge hinterläßt beim Verdunsten einen nicht sauren harzigen Körper, der mit einer Lösung von kohlen. Natron versetzt und alsdann destillirt, als Destillationsproduct in sehr reichlicher Menge einen farblosen krystallinischen Körper liefert, der nicht vorher als solcher in dem Harz enthalten war; denn bei der Destillation mit reinem Wasser liefert das Harz den Körper nicht. Die Verbindung ist *Monobrompiperonal*  $C_8H_5BrO_3$ . Unlöslich in siedendem Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, wenig in kaltem. Aus Alkohol krystallisirt sie in langen biegsamen, völlig farblosen und glänzenden Nadeln, schmilzt bei 129°, verflüchtigt sich

schon bei 70° merklich und außerordentlich leicht mit <sup>Piperinsäure.</sup> Wasserdämpfen. Kalte rauchende Salpetersäure verwandelt Monobrompiperonal in eine gut krystallisirende Nitroverbindung. Bei der Behandlung mit Natriumamalgam liefert es Piperonal und dessen Reductionsproducte. Wird Piperinsäure in Aether vertheilt und unter Umrühren allmählig Brom zugesetzt, so erhält man, nach Fittig und Mielck, keine besonders beständigen, krystallisirenden Verbindungen. Um Aufschluß über die Natur der in obigem Harze enthaltenen Verbindung zu erhalten, brachten Fittig und Mielck 1 Mol. in Wasser vertheilte Piperinsäure mit 4 Mol. Brom in Aether gelöst zusammen. Alles Brom verschwand. Beim Schütteln mit einer Lösung von kohlen. Natron schieden sich, namentlich an der Grenze zwischen wässriger und ätherischer Schichte, zahlreiche kleine farblose, perlmutterglänzende Blättchen ab, während in dem Aether eine andere Verbindung gelöst blieb. Erstere Kryställchen lösen sich fast in jedem Verhältniß in heißem Alkohol; in Aether sind sie unlöslich. Aus verdünntem und absolutem Alkohol umkrystallisirt, wurden sehr regelmäfsig ausgebildete sechsseitige Tafeln erhalten, die in kaltem Wasser wenig, in heißem ziemlich leicht löslich sind. Sie besitzen die Zusammensetzung  $C_9H_9Br_3O_6$  und liefern bei der Destillation mit Sodalösung Monobrompiperonal nach der Gleichung :



In concentrirter Kalilauge lösen sie sich unter Zersetzung auf. Bei 80° färben sich die Krystalle, bei 127° schmelzen sie, bei 128° zersetzen sie sich unter Aufschäumen und hinterlassen eine braune, amorphe, theerige Masse. Die in dem Aether in Lösung gebliebene Substanz wurde durch Verdunstenlassen des Aethers und Umkrystallisiren aus Alkohol in kurzen dicken farblosen Prismen erhalten, die bei 135 bis 136°,5 schmelzen. Die durch die Analyse erhaltenen Zahlen stimmen sowohl mit

**Piperinsäure.**  $C_{12}H_8Br_2O_4$ , als auch mit  $C_{12}H_{10}Br_2O_4$  überein; allein beide Formeln sind gleich unwahrscheinlich, da die Verbindung keine Säure ist. Concentrirte wässrige Kalilauge läßt sie in der Kälte unverändert, bei ganz gelindem Erwärmen färbt sich die Flüssigkeit intensiv roth, scheidet ein rothes Oel ab und entwickelt den charakteristischen Geruch des Piperonals, welches auch nach Zusatz von Wasser farblos mit den Wasserdämpfen übergeht. In der rückständigen alkalischen Flüssigkeit ist neben Bromkalium ein braunes, durch Säuren fällbares Harz enthalten. Bei der Destillation mit kohlen. Natron liefert diese Bromverbindung ebenfalls reines Piperonal. Die *Hydropiperinsäure* (1) verhält sich gegen Oxydationsmittel und gegen Brom der Piperinsäure sehr ähnlich. In neutraler Lösung giebt sie mit übermangans. Kali gleichfalls Piperonal, aber die Reaction ist weniger glatt, das überdestillirende Piperonal ist nicht so rein und aus dem Destillationsrückstand scheidet Salzsäure einen schwarzen, harzig-klebrigen Niederschlag ab. Fittig und Mielck vermuthen, daß in dem *Piperonal* zwei Sauerstoffatome in der nämlichen Weise wie im *Chinon* gebunden sind und lassen eine der beiden Formeln :



für das Piperonal als möglich erscheinen, wonach die Hydropiperinsäure zur Piperinsäure in derselben Beziehung stünde, wie Hydrochinon zu Chinon. Die Versuche reichen jedoch zur Entscheidung der Frage nicht aus.

**Euxanthonsäure.**

Durch Schmelzen des *Euxanthons* (2) mit Kalihydrat erhielt A. Baeyer (3) eine als *Euxanthonsäure* bezeichnete Säure von der Formel  $C_{18}H_{10}O_5$ . Sie krystallisirt

(1) Vgl. Jahresber. f. 1862, 272. — (2) Jahresber. f. 1849, 457. —

(3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 354; Zeitschr. Chem. 1869, 569; ausführl. Ann. Chem. Pharm. CLV, 257; Chem. Centr. 1870, 625.

in Warzen oder langen gelben Nadeln, die in Wasser viel leichter als Euxanthon löslich sind. Sie besitzt nur schwach saure Eigenschaften und giebt mit Bleiessig einen röthlich-gelben Niederschlag. Eisenchlorid färbt sie roth. Beim Erhitzen (sowie auch beim Kochen ihrer ammoniakalischen Lösung) verwandelt sie sich unter Wasserverlust wieder in *Euxanthon*, dessen Formel  $C_{13}H_8O_4$  durch neue Analysen bestätigt wurde. Das Euxanthon giebt beim starken Erhitzen mit Kalihydrat Hydrochinon. Es kann vielleicht als ein Chinon des Benzophenons betrachtet werden,  $H\Theta \cdot C_6H_4 \cdot \Theta \cdot C_6H_3 \cdot \Theta_2$ . Baeyer weist noch nach, daß das Chlorsubstitutionsproduct des Euxanthon der Formel  $C_{13}H_6Cl_2O_4$  entspricht, und daß die *Porphyrin-* und *Oxyporphyrinsäure* Erdmann's wesentlich *Trinitro-euxanthon*  $C_{13}H_5(N\Theta_2)_3O_4$  sind.

A. Jena (1) bemerkt, daß bei der Darstellung der *Benzilsäure*  $C_{14}H_{12}O_3$  aus Benzil  $C_{14}H_{10}O_2$  durch Erhitzen desselben mit weingeistigem Kali öfter noch Benzoësäure zugleich auftritt. Neben der Benzoësäure bildet sich dann auch ein gut krystallisirter, bei  $200^\circ$  schmelzender Körper, dessen Untersuchung nicht vollendet wurde. Benzilsäure entsteht ebenfalls beim Erhitzen des Benzils mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren. Der Schmelzpunkt der reinen Benzilsäure liegt bei  $150^\circ$ . Wird die Benzilsäure anhaltend auf  $180^\circ$  erhitzt, so entsteht neben einem rothen Harze eine Verbindung  $C_{28}H_{22}O_5$  nach der Gleichung:  $2 C_{14}H_{12}O_3 - H_2O = C_{28}H_{22}O_5$ . Sie besteht aus kleinen, bei  $196^\circ$  schmelzenden Nadeln und verwandelt sich beim Erhitzen mit Wasser auf  $180^\circ$  wieder in Benzilsäure. Mit chroms. Kali und verdünnter Schwefelsäure erwärmt, wird die Benzilsäure in Wasser, Kohlensäure und Benzophenon ( $C_{13}H_{10}O$ ) zerlegt:  $C_{14}H_{12}O_3 + \Theta = H_2O + C\Theta_2 + C_{13}H_{10}O$ .

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 384; Zeitschr. Chem. 1869, 635.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf  $180^{\circ}$  bildet sich aus der Benzilsäure eine in schönen Nadeln krystallisierende, bei  $146^{\circ}$  schmelzende Säure von der Zusammensetzung  $C_{14}H_{12}O_2$  (Diphenylelessigsäure).

Anthracen-  
carbonsäure.

C. Graebe und C. Liebermann (1) haben durch Erhitzen von Anthracen mit flüssigem Phosgen auf  $180^{\circ}$  zuletzt auf  $200^{\circ}$  *Anthracencarbonsäure*  $C_{14}H_9.CO_2H$  dargestellt. Der Inhalt der Röhren wurde mit Sodalösung digerirt und die gelöste Säure mit Salzsäure gefällt. Aus Weingeist umkrystallisirt bildet sie lange, seideglänzende, hellgelbe Nadeln, die bei  $206^{\circ}$  schmelzen, dabei jedoch zum Theil in Anthracen und Kohlensäure zerfallen. Vollständig geschieht dies bei stärkerem Erhitzen für sich oder mit Natronkalk. Die Säure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in kochendem schwer löslich. Die Salze sind meist in Alkohol und in Wasser löslich. Das *Barytsalz* ist weiß, das krystallinische *Silbersalz*  $C_{14}H_9AgO_2$  hellgelblich. Bei der Oxydation mit Chromsäure giebt sie Anthrachinon.

Amide und  
Nitrile.  
Amide und  
 $CS_2$ .

Nach A. Ladenburg (2) verhält sich *Oxamid* zu Schwefelkohlenstoff ähnlich wie der Harnstoff, der nach der Gleichung :



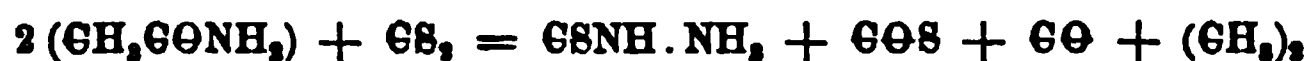
zerfällt. Die Zersetzung des Oxamids beginnt gegen  $180^{\circ}$  und ist erst über  $200^{\circ}$  vollendet. Die Röhren müssen stets nach mehrstündigem Erhitzen geöffnet werden. Es entweicht wesentlich Kohlenoxysulfid mit Kohlenoxyd und

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 678; Zeitschr. Chem. 1870, 213; Chem. Centr. 1870, 50; Bull. soc. chim. [2] XIII, 464. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 271; Zeitschr. Chem. 1869, 478.

wenig Schwefelwasserstoff, der Rückstand enthält Schwefelcyanammonium : Amide und  
CS<sub>2</sub>.



Erhitzt man *Acetamid* mit Schwefelkohlenstoff, so beginnt die Reaction unter 200°, doch findet erst über 210° bedeutende Gasentwicklung statt und gegen 250° explodiren die Röhren. Die Umsetzung scheint nach der Gleichung :



vor sich zu gehen, doch treten auch, wohl secundär, Schwefel- und Cyanwasserstoff auf, bei Anwesenheit von Alkohol auch Mercaptan und Aethylbisulfid; statt des Aethylwasserstoffs scheint Wasserstoff zu entweichen, da im Rohr eine schwarze Masse zurückbleibt.

E. Linnemann (1) berichtet über einige secundäre Amide fester  
Säuren. und tertiäre *Amide* der Fettsäurereihe. Schon beim Abdampfen der wässerigen Lösung von ameisens. Methyl-, Aethyl- und Diäthylamin auf dem Wasserbad verwandelt sich ein Theil davon in das Amid, was vollständig bei der Destillation stattfindet. Versetzt man das Destillat kalt mit kohlen. Kali, so wird das Amid von dem Wasser abgeschieden und durch fractionirte Destillation rein erhalten.

*Methylformamid* CH<sub>3</sub>CONH.CH<sub>3</sub> wurde so als geruchlose dickliche Flüssigkeit erhalten. Spec. Gewicht 1,011 bei 19°, Siedepunkt 190° bei 0,14 (?) Meter Druck. Es ist mit Wasser und mit Weingeist mischbar, in Aether unlöslich, brennt mit violett gesäumter Flamme. Phosphorsäureanhydrid wirkt heftig darauf ein, wobei vorwiegend eine Spaltung in Kohlenoxyd und Methylamin stattfindet, ausserdem tritt etwas Blausäure auf. Chlorzink wirkt erst bei beginnendem Schmelzen darauf ein, es entweichen Kohlen-

(1) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LX, 44; Chem. Centr. 1870, 138.

Amide fester  
Säuren.

oxyd und Kohlenwasserstoffe, der Rückstand enthält kein Methylamin, sondern Ammoniak (das Platindoppelsalz desselben gab 43,73 pC. Platin).

*Aethylformamid*  $\text{CH}_3\text{NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  wurde als dickliche fast geruchlose Flüssigkeit von 0,952 spec. Gew. bei  $21^\circ$  erhalten, deren Siedepunkt bei  $196$  bis  $197^\circ$  liegt. Es mischt sich mit Wasser, Weingeist und Aether. Phosphorsäure-Anhydrid wirkt heftig darauf ein, wobei hauptsächlich Ammoniak und gasförmige Producte auftreten. Es verbreitet sich dabei Geruch nach Carbylaminen, welche doch nicht nachweisbar waren, und theilweise fand Verkohlung statt. Chlorzink zerlegt es beim Schmelzen unter Entweichen von Kohlenoxyd und Aethylen, während im Rückstand Ammoniak enthalten ist. Der Geruch nach Carbylaminen trat auf, doch waren solche nicht nachweisbar. (Vgl. die Angaben von Chapman und Smith S. 305.) Linnemann giebt folgende Zersetzungsgleichung :



Auch bei lange anhaltendem Sieden zersetzt sich das Aethylformamid in Kohlenoxyd und Aethylamin, doch entstand zugleich krystallisirtes kohlen. Aethylamin und eine heftig riechende Substanz, von der es unentschieden blieb, ob sie blaus. Aethylamin oder Aethylcarbylamin war.

*Diäthylformamid*  $\text{CH}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  ist eine geruchlose dickliche, bei  $175$  bis  $178^\circ$  siedende Flüssigkeit, von 0,908 spec. Gew. bei  $19^\circ$ , die bei  $-20^\circ$  nicht erstarrt. In Wasser, Weingeist oder Aether ist es leicht löslich. Gegen Chlorzink verhält es sich wie die vorhergehende Verbindung.

Das ameisens. Triäthylamin zersetzt sich beim Erhitzen unter Bräunung theilweise nach folgender Gleichung :



Beim Schmelzen mit Chlorzink liefert es aber, statt Triäthylamin, Aethylen und Diäthylamin.



Das *Aethylacetamid*, welches als bei 203 bis 204° siedende Flüssigkeit erhalten wurde, zerfällt beim Schmelzen mit Chlorzink in Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffe und Ammoniak. Amide fetter Säuren.

Das *Diacetamid* wurde durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Acetonitril und Essigsäure auf 250° als bei 215° siedende geruchlose Masse erhalten. Es schmilzt bei 59 bis 60°. Auch durch Erhitzen von Acetamid und Essigsäureanhydrid auf 250° war nach sechs Stunden Diacetamid gebildet. Beim Erhitzen mit Chlorzink zerfällt es ohne Gasentwicklung in Acetonitril und Essigsäure :



A. Lösch (1) konnte aus den Aethyläthern der Weinsäure, Citronsäure und Bernsteinsäure durch Behandlung mit wässerigem Ammoniak die neutralen Amide dieser Säuren nicht erhalten, wohl aber unter Anwendung von weingeistigem Ammoniak.

Das *Capronamid*  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O} \cdot \text{NH}_2$  bildet nach E. Henry (2) Capronamid. weißse perlmutterglänzende Blättchen, von starkem Geruch nach Fettsäuren. Es kocht unzersetzt bei etwa 255°.

Nach Merz und Weith (3) krystallisirt das reine *Acetanilid* Acetanilid. in rhomboëdrischen, sehr dünnen farblosen glänzenden Blättern, deren Enden meist unvollständig ausgebildet, gefranzt sind; es schmilzt zwischen 112 und 113°. Unreine Präparate lassen sich durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff reinigen. Das Acetanilid wird durch verdünnte siedende Schwefelsäure leicht in Essigsäure und Anilinsulfat verwandelt. — Anilin läßt sich weder durch partielle Sättigung mit Schwefelsäure und Destillation mit Wasser, noch durch Acetylisirung mit Eisessig völlig von Toluidin befreien. — Um Acetotoluid (bis zu 2 bis 3 pC.)

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. VIII, 638. — (2) In der S. 610 angeführten Abhandlung. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 432 Zeitschr. Chem. 1869, 699.

im Acetanilid nachzuweisen löst man die Acetverbindungen in 4 Th. Eisessig und fällt mit circa 80 Th. Wasser, wobei das Toluid ausfällt, das durch nochmaliges Auflösen und Ausfällen hinlänglich rein erhalten wird.

Succinimid.

E. Erlenmeyer (1) bestimmte den Schmelzpunkt des Succinimids zu 125 bis 126°. Er spricht sich zugleich gegen die Annahme Mendelejeff's (2) aus, daß das Succinimid *Cyanpropionsäure*  $C_2H_4 \begin{Bmatrix} CN \\ CO_2H \end{Bmatrix}$  sei.

Succinimid-Silber und Jod.

N. Bunge (3) hat das Verhalten des *Succinimid-Silbers* gegen *Jod* untersucht. Das Succinimid läßt sich aus der Lösung in trockenem Aceton durch Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur in durchsichtigen luftbeständigen Krystallen erhalten. Nach Groth's Messungen gehören dieselben dem rhombischen System an, mit dem Axenverhältniß  $a : b : c = 0,7888 : 1 : 1,3655$ . Die Kantenwinkel des Octaëders sind : 131°12'; 111°20'; 91°10'.

Das daraus durch Sättigen der wässerigen Lösung mit Silberoxyd dargestellte *Silbersuccinimid* wurde als feines Pulver in die Lösung von Jod in Weingeist und wasserfreiem Aether oder Aceton bis zur Entfärbung derselben eingetragen, worauf die filtrirte Lösung beim Verdunsten Krystalle von *Jodsuccinimid*  $C_4H_4JN\Theta_2$  absetzte.

Es sind fast farblose harte, gut ausgebildete Krystalle des quadratischen Systems. Nebenaxe  $a : c = 1 : 0,8733$ . Als Flächen treten auf  $\infty P$ ,  $P$ ,  $2P$ .

Die Verbindung zersetzt sich schon bei 100°, indem sie gelb wird und verwandelt sich bei 135° unter Freiwerden von Jod in eine braune Flüssigkeit. In Aceton und in Wasser ist sie leicht löslich, schwerer in Weingeist. Die wässerige sowohl wie die weingeistige Lösung zersetzt sich beim Stehen unter Freiwerden von Jod. Mit

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 174; Bull. soc. chim. [2] XII, 381. —

(2) Zeitschr. Chem. 1868, 658. — (3) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 117; vorläuf. Anzeige Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 509.

Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung behandelt entsteht Jodwasserstoff und Succinimid, mit Silberoxyd gekocht entsteht Jodsilber (wahrscheinlich auch  $J\Theta_3Ag$ ) und Silbersuccinimid. Eben so entstand wieder Succinimid, als die Lösung in Aceton mit *salpetrigs. Silber* behandelt wurde. *Cyansilber* ist ohne Wirkung auf die Jodverbindung.

Bunge schließt aus dem Verhalten des Jodsuccinimids, daß das Jod darin durch Stickstoff gebunden sei, also einfach den Platz des Silbers eingenommen habe.

H. Schiff (1) berichtet über Verbindungen aromatischer Aldehyde mit Aminbasen, zunächst über das von Schischkoff (2) erhaltene Anilid der salicyligen Säure

Amide des  
Salicylalde-  
hyds.

$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} \Theta H \\ CH.NC_6H_5 \end{array} \right.$ , welches Er *Salhydranilid* nennt. Das

Anilin wirkt bereits bei mittlerer Temperatur auf salicylige Säure ein, es scheidet sich Wasser ab und die Flüssigkeit nimmt eine scharlachrothe, allmähig ins Braune übergehende Färbung an. Am Besten nimmt man einen kleinen Ueberschuß von Anilin, entfernt diesen dann durch Essigsäure, wäscht mit Wasser und trocknet im Vacuum über Schwefelsäure. Das Salhydranilid konnte nicht krystallinisch erhalten werden, sondern bildete stets eine röthliche oder braungelbe dicke ölige Flüssigkeit, ohne Geruch, von bitterem Geschmack, die sich mit Säuren allmähig in Salicylaldehyd und ein Anilinsalz zersetzt. Es besitzt keine basischen Eigenschaften und bildet kein Platindoppelsalz. Mit Aethylanilin

erhält man das Salhydräthylanilid  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} \Theta H \\ CH.(N.C_2H_5.C_6H_5)_2 \end{array} \right.$ , ein braungelbes Oel, das an der Luft allmähig grün wird. Aus Aethylsalicylaldehyd erhält man analog das Aethylsalhydranilid  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} \Theta C_2H_5 \\ CH.N.C_6H_5 \end{array} \right.$  und das Aethylsalhydr-

(1) Ann. Chem. Pharm. CL, 198; Bull. soc. chim. [2] XII, 897; kurze Anzeige Zeitschr. Chem. 1868, 686. — (2) Jahresber. f. 1857, 818.

Amide des  
Salicylalde-  
hyds.

äthylanilid  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \Theta \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}(\text{NC}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{array} \right.$  (1). Es sind indiffe-  
rente, braungelbe oder röthliche ölige Flüssigkeiten, von  
aromatischem Geruch, bitterem, gewürzhaftem Geschmack,  
unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, leicht löslich  
in Alkohol oder Aether; durch concentrirte Säuren werden  
sie zersetzt. — Amylamin wirkt auf Salicylaldehyd und  
Aethylsalicylaldehyd noch leichter ein, als Anilin. Ob der  
alkoholische Wasserstoff sich durch Metalle in diesen Ver-  
bindungen ersetzen läßt, blieb unbestimmt. Natriumsali-  
cylür wird selbst bei  $150^\circ$  nicht von Anilin angegriffen,  
Kupfersalicylür dagegen schmilzt beim Zusammenbringen  
mit Anilin unter Erwärmung zu einer braunen pflasterarti-  
gen Masse, die beim Waschen mit Weingeist ein oliven-  
grünes Krystallpulver von *Kupfersalhydranilid*  $\text{Cu}(\Theta \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{NC}_6\text{H}_5)_2$  giebt. Es ist leicht schmelzbar, unlöslich in den  
gewöhnlichen Lösungsmitteln, und zerfällt mit Säuren in  
Salhydranilid und ein Kupfersalz. Aethylanilin wirkt auf  
Kupfersalicylür nicht ein, Amylamin dagegen sehr heftig.  
Das *Kupfersalhydramyliid*  $\text{Cu}(\Theta \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{NC}_5\text{H}_{11})_2$  ist ein  
leicht schmelzbares, gelbgrünes, schimmerndes Krystall-  
pulver, das beim Waschen des Productes der Einwirkung  
mit Weingeist zurückbleibt. Das *Kupfersalhydrotoluylen-*  
*amid*  $\text{Cu} \left\{ \begin{array}{l} \Theta \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} = \text{N} \\ \Theta \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} = \text{N} \end{array} \right\} \text{C}_7\text{H}_8$  erhält man durch Zusam-  
menreiben von Toluylendiamin mit Kupfersalicylür in der  
Wärme, unter Zusatz von etwas Weingeist. Es bildet sich

(1) Das dem *Methylsalhydranilid* isomere *Anishydranilid*



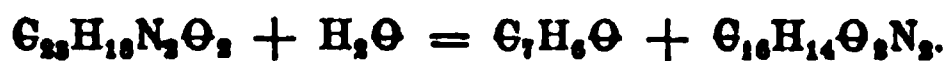
erhält man durch Vermischen von Anisaldehyd und Anilin. Die an-  
fänglich klare Mischung trübt sich, scheidet Wasser aus und die untere  
Schicht, von überschüssigem Anilin befreit, bildet ein gelbes, geruch-  
und gemackloses indifferentes Oel, das sich nach mehreren Wochen in  
goldgelbe fettige Krystalle verwandelt. Diese lösen sich leicht in Al-  
kohol, Aether und Benzol.

eine schwarze Masse, die nach dem Erstarren gepulvert und mit Alkohol ausgezogen wird, wobei das Kupfersalhydrotoluylenamid als dunkelgrünes krystallinisches Pulver zurückbleibt. — Bei Versuchen, im Kupfersalicylür und den basischen Derivaten das Kupfer in Cuprammonium umzuwandeln, wurde stets das ammoniakalische Salhydramidkupfer [Ettling (1)] erhalten, bei Umsetzung in der Kälte öfters in größeren glänzenden Blättern. — Läßt man Chlorcyan auf Kupfersalicylür in concentrirter wässeriger Lösung einwirken, so bildet sich wieder Salicylaldehyd, dann Chlormetall und Cyansäure, welche sich jedoch in kohlen. Ammoniak verwandelt. Läßt man dagegen Chlorcyan über auf 100 bis 120° erhitztes Kupfersalicylür streichen, so bildet sich Cyankupfer (neben harziger Substanz) und es destillirt ein Oel, welches beim Erkalten zu seidenglänzenden Nadeln von Chlorsalicylaldehyd  $C_6H_5Cl \begin{Bmatrix} \Theta H \\ \Theta H \end{Bmatrix}$  erstarrt, der sich hierbei aus einer zuerst entstehenden Chlorverbindung  $C_6H_4 \begin{Bmatrix} \Theta Cl \\ \Theta H \end{Bmatrix}$  gebildet haben muß.

Amide des  
Salicylalde-  
hyde.

Nach N. Zinin (2) zerfällt das *Benzimid* (3) von Laurent,  $C_{23}H_{18}N_2O_2$ , das durch Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Bittermandelöl entsteht, beim Erhitzen mit Wasser auf 160 bis 180° in Bittermandelöl und das Imid der Formobenzilsäure (Mandelsäure) :

Benzimid.



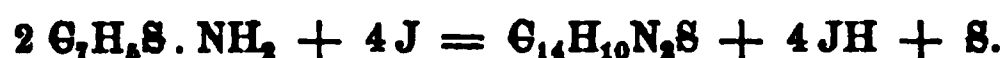
Versetzt man, nach A. W. Hofmann (4), eine kalt gesättigte alkoholische Lösung von *Thiobenzamid* mit alkoholischer Jodlösung, so tritt Entfärbung und Schwefelabscheidung ein. Die abfiltrirte Flüssigkeit erstarrt beim Eingießen von Wasser zu einem Brei weißer verfilzter

Thiobenz-  
amid.

(1) Ann. Chem. Pharm. XXXV, 265. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 552. — (3) Jahresber. f. 1850, 488. — (4) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 645; Chem. Centr. 1870, 207; Zeitschr. Chem. 1870, 207; Bull. soc. chim. [2] XIII, 448.

Thiobenz-  
amid.

Nadeln, die mit kaltem Wasser gewaschen und öfters aus siedendem Alkohol umkrystallisirt werden. Die neue Verbindung krystallisirt in langen, glänzenden, schneeweissen Nadeln, die bei 90° schmelzen und bei sehr hoher Temperatur destilliren; sie lösen sich auch in Aether, Chloroform und Benzol. Sie besitzen die Zusammensetzung  $C_{14}H_{10}N_2S$  :



Wie Jod wirken auch Chlor, Brom und Salpetersäure, nur geht die Wirkung leicht zu weit. Der Schwefel läßt sich in der neuen Verbindung nur schwierig nachweisen; die Bestimmung geschah durch Ueberleiten des Dampfes über ein glühendes Gemenge von Salpeter und kohlen. Natron. Man kann die neue Verbindung längere Zeit mit Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure oder mäßig concentrirter Salpetersäure in Röhren auf 150° erhitzen, ohne daß Zersetzung eintritt. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich beim Erwärmen auf, Wasser scheidet sie wieder unverändert ab. Etwas leichter wird sie durch Alkalien unter Ammoniak- und Benzoësäurebildung zersetzt, obwohl auch hier tagelanges Erhitzen nöthig ist. Setzt man zur alkoholischen Lösung Zink und Salzsäure, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff. Wenn Zusatz von Wasser keine Fällung mehr giebt, setzt man Alkali zu, bis das Zinkoxydhydrat sich wieder gelöst hat, und erhält so die Base in der Alkoholschicht. Diese wird eingedampft, die Base mit Aether aufgenommen und diesem mit Salzsäure entzogen. Die salzs. Lösung liefert ein ölförmig sich ausscheidendes Hydrochlorat, das krystallinisch erstarrt und dem, nach dem Umkrystallisiren aus Wasser und Trocknen bei 100°, die Formel  $C_{14}H_{14}N_2.HCl$  zukommt. Das krystallinische Platindoppelsalz hat (bei 100° getrocknet) die Formel  $2(C_{14}H_{14}N_2.HCl)PtCl_4$ . Versetzt man die wässrige Lösung des Hydrochlorats mit Ammoniak, so erhält man ölförmige, allmähig krystallinisch erstarrende Tropfen

der neuen Base  $C_{14}H_{14}N_2$ , die dem Aethenyldiphenyldiamin (1) isomer ist. Sie schmilzt bei  $71^\circ$ , hat ausgesprochen alkalische Reaction und verkohlt mit concentrirter Schwefelsäure unter Entbindung von schwefliger Säure. Das Nitrat krystallisirt schwierig in sechseitigen Tafeln. — Die Ueberführung der neuen Base durch Wasserstoff in Benzylamin gelang nicht.

Es ist C. Heintz gelungen, Benzoylderivate des Hydroxylamins darzustellen (2). Erhitzt man sorgfältig getrocknetes salzs. Hydroxylamin mit dem doppelten Gewicht Benzoylchlorid zwölf Stunden lang im Oelbad auf  $110^\circ$ , so entweicht Chlorwasserstoff und die Masse wird bräunlich. Nach dem Auskochen des Productes mit Wasser, bis ihm keine Benzoëssäure mehr entzogen wird (wobei manchmal ein deutlicher Bittermandelölgeruch wahrzunehmen ist), bleibt eine unter Wasser leicht schmelzbare, in demselben unlösliche dunkelbraune Masse zurück. Diese wird von einer kalten Auflösung von kohlens. Natron zum grossen Theil aufgenommen, und man erhält durch Fällen der abfiltrirten Lösung mit Salzsäure einen voluminösen weissen Niederschlag von Dibenzhydroxylamid. Was von der kalten Sodalösung ungelöst blieb, giebt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol Tribenzhydroxylamid, jedoch in einem nicht völlig reinen Zustande. In der Hitze werden die beiden substituirten Hydroxylamine in ihrer alkalischen Lösung zersetzt, unter Bildung von Benzoëssäure. — *Dibenzhydroxylamid*  $N(C_6H_5O)_2OH$  ist in kaltem Wasser gar nicht, in heissem kaum löslich, leicht dagegen in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol. Aus seinen Lösungen, welche sauer reagiren, läst es sich zuweilen in 2 bis 3 CM. langen glänzendweissen Nadeln krystallisirt erhalten. Es schmilzt bei  $156$  bis  $158^\circ$ , unter gleichzeitiger

Hydroxyl-  
amide.

(1) Jahresber. f. 1865, 413. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 733; Inaugural-Dissertation, Göttingen 1869; Bull. soc. chim. [2] XIII, 452.

tzung und Entwicklung farbloser, die Schleimhaut angreifender Dämpfe. In Alkalien ist das Dibenzoxylamid sehr leicht löslich, jedoch gelang es nicht, Kali- oder Natronverbindung durch Verdunsten der Igen rein darzustellen.

*Dibenzhydroxylamid*  $N(C_6H_5O)_2\Theta$  stellt kleine weisse, sehr leichte Nadeln dar, die bei 143 bis 145° schmelzen und auf 210° erhitzt werden können, ohne Zersetzung zu leiden.

Der ausführlichen Abhandlung von H. Lossen (1) über die durch Behandlung von Oxaläther mit Hydroxylamin entstehende *Oxalhydroxamsäure* entnehmen wir noch einiges als Ergänzung der früheren Mittheilung (2). Die Säure wird durch längeres Kochen mit Salzsäure in Oxalsäure und Hydroxylamin zerlegt; auch beim Kochen mit Kalilauge liefert sie Oxalsäure. Beim Kochen mit Salzsäure entweicht etwas weniger als die Hälfte des Stickstoffs in Gestalt von Kohlensäure (und Kohlenstoff?), der Rest bleibt als Oxalsäure zurück. Das Bariumsalz  $C_6H_8N_2O_4Ba_2 = C_6H_8N_2O_4Ba + (C_6H_8N_2O_4)_2Ba$  besteht stets von dieser eigenthümlichen Zusammensetzung aus mikroskopisch-linsenförmigen Scheibchen erhalten. Das Silber Salz  $C_6H_8N_2O_4Ag_2$  ist ein weisser, bereits unter 100° schmelzender verpuffender Niederschlag. Die Constitution der Oxalhydroxamsäure entspricht wahrscheinlich der Formel  $NH.OH$

und es sind wohl die Wasserstoffatome des  $NH.OH$

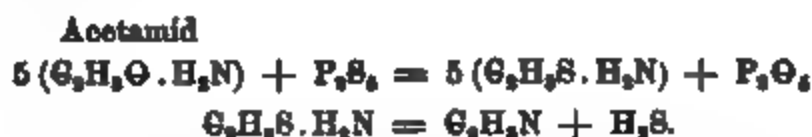
oxyls, welche durch Metalle ersetzbar sind. Eigentlich ist, dass selbst durch überschüssiges Kalihydrat 1 At. Wasserstoff durch Kalium ersetzt wird.

Nach L. Henry (3) ist Phosphorpentasulfid, das nach

(1) Ann. Chem. Pharm. CL, 314. — (2) Jahresber. f. 1867, 450. — (3) Z. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 305, 494; Compt. rend. LXVIII,



der Methode von Kekulé (1) leicht zu bereiten ist, ein bequemes und ganz allgemeines Mittel zur Umwandlung der Amide in Nitrile. Beim Destilliren eines Gemisches von Amid und Phosphorpentasulfid treten statt der etwa vorauszusetzenden geschwefelten Amide reine Nitrile auf, was L. Henry durch folgende Gleichung veranschaulicht :



Es wird im Allgemeinen fast nur die Hälfte der dieser Gleichung entsprechenden theoretischen Ausbeute an Nitril erhalten. Versuche wurden mit Acetamid, Benzamid, Oxamid angestellt, und später (unter Mitwirkung von H. T. de l'Escaille) auf dem nämlichen Wege auch Butyronitril, Valeronitril, Capronitril, Cumonitril, Cinnamonnitril und Metachlorbenzoësäurenitril bereitet.

Bei dem Versuche mit Benzamid blieb nach dem Erkalten in der Retorte neben  $\text{P}_2\text{O}_5$  eine braune Masse in beträchtlicher Menge zurück; in dieser Masse glaubt Henry das polymere Benzonnitril (Kyanphenin) gefunden zu haben. Ebenso hält Er die Bildung von Kyanmethin, dem polymeren Acetonitril (2), bei der Bereitung des Acetonitrils auf diesem Wege, für wahrscheinlich.

Bei dem Versuche mit Oxamid wurde ein inniges Gemenge von Oxamid und Phosphorpentasulfid langsam erhitzt, auf 5 Mol. des ersteren wurden 2 Mol. des letzteren genommen. Es trat Cyangas mit dem entweichenden Schwefelwasserstoff gemengt auf, und konnten durch Einleiten in Natronlauge bedeutende Mengen Cyannatrium nachgewiesen werden.

1273; Zeitschr. Chem. 1869, 446, 542; 1870, 53; Ann. Chem. Pharm. CLII, 148; Chem. Centr. 1870, 284; Bull. soc. chim. [2] XIII, 143. — (1) Jahresber. f. 1854, 435. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1868, 633.

er beschreibt Henry das Verhalten der Nitrile  
romwasserstoff. Dieselben verbinden sich mit der  
gen Säure unter starker Wärmeentwicklung. Die  
serstoffverbindungen des Butyro-, Valero-, Capro-  
namonitrils sind fest und krystallisierbar. Dieje-  
Cuminnitrils ist eine amorphe glasartige Masse.  
igler S. 000.)

dem Anisamid  $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH_3O \\ CONH_2 \end{Bmatrix}$  wurde von L.

(1) das Anisylnitril  $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH_3O \\ CN \end{Bmatrix}$  dargestellt. Es

schon durch bloßes Erhitzen über seinen Siede-  
m Amide Wasser zu entziehen, worauf im Destil-  
en unverändertem Amid auch Anisnitril enthalten  
dem Amide durch seine Leichtlöslichkeit in Aether  
abscheidbar. Auch nach der allgemeinen Methode  
fach-Schwefelphosphor (2) ist das Anisylnitril zu

Jedoch der beste Weg zur Darstellung dessel-  
die Behandlung des Amids mit Phosphorchlorid.  
Molecularverhältnisse gemengten Körper werden  
kleinen Retorte erhitzt, wobei zuerst Phosphor-  
d, dann unter raschem Steigen des Thermometers  
bis 255° das Anisylnitril als farblose, im Kühlrohr  
de Flüssigkeit überdestillirt. Nach einmaligem  
allisiren aus Aether ist das Anisylnitril rein und  
folgende Eigenschaften. Es ist in Aether sehr  
lich, auch Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Kohlen-  
off lösen es; in kaltem Wasser ist es unlöslich,  
nlich löslich in heißem, woraus es beim Erkalten  
allnadeln abgeschieden wird. Es schmilzt bei 56  
siedet ohne Zersetzung bei 253 bis 254° (uncorr.).  
ali wird daraus beim Erhitzen Anissäure zurück-

etersäure giebt damit *Nitroanisylnitril* welches durch Wasser gefällt und aus-  
 rt kleine weisse perlmutterglänzende  
 9 bis 150° schmilzt und wenig darü-  
 dünnen Tafeln sublimirt.

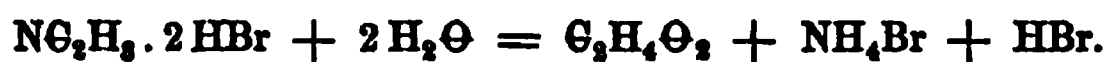
stellte das *Nitrobenzonitril* durch Ein- <sup>Benzonitril.</sup>  
 reier Phosphorsäure (1 Th.) auf Ni-  
 dar; das Destillationsproduct erstarrte  
 ner festen Masse, die aus Alkohol um-  
 Es löst sich schwer in Wasser, leicht  
 lelförmige Krystalle, liefert beim Er-  
 r Salzsäure Nitrobenzoësäure, schmilzt  
 dentisch mit dem zuerst von Ger-  
 Nitrobenzonitril. — Das analog erhal-  
 ril löst sich noch schwerer in Wasser,  
 leicht als das vorige, in Alkohol, auch  
 isse, perlmutterglänzende Blättchen.  
 theilweiser Sublimation bei 139°, doch  
 el höher. Beim Erhitzen mit Salzsäure  
 zoësäure.—Nitrobenzonitril lieferte bei  
 schwefelammonium das *Schwefelwasser-*  
 $C_7H_4(NH_2)_2H_2S$ , das durch Abdampfen  
 ng und Extraction des Rückstandes  
 und aus Alkohol umkrystallisirt wird.  
 it, die freie Base abzuscheiden. —  
 offparaamidobenzonitril erhält man am  
 fassen von Paranitrobenzonitril mit dem  
 anz concentrirtem Schwefelammonium.  
 ing und starke Erwärmung statt und  
 et sich die Schwefelwasserstoffverbin-  
 aus. Sie bildet aus Alkohol umkry-

n. CXLIX, 297; Zeitschr. Chem. 1869, 415;  
 11. — (2) Handwörterb., Suppl. S. 514; vgl.  
 rg, Jahresber. f. 1867, 661.

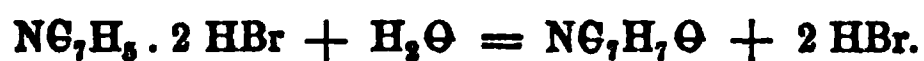
**Benzonitril.** stallisirt gelblichweisse, sternförmig gruppirte Kryställchen, die bei  $170^{\circ}$  schmelzen. Es löst sich in Salzsäure und wird durch Natronhydrat. wieder ausgefällt, jedoch unter Veränderung. Das *Paraamidobenzonitril* erhält man am Besten durch Auflösen von Paranitrobenzonitril (20 Grm.) in absolutem Alkohol und allmäligen Zusatz von Zink und Salzsäure. Man läßt bei nicht zu heftiger Wasserstoffentwicklung etwa 18 Stunden einwirken, da sich sonst nur Benzylamin bildet. Das Product übersättigt man mit Natronlauge und dampft ein; man erhält auf der Oberfläche eine ölige Schicht, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Man verdünnt mit Wasser, nimmt das erstarrte Oel ab, wascht mit Wasser, löst in wasserhaltigem Alkohol, verjagt den Alkohol im Wasserbad und erhält es so in langen farblosen Krystallnadeln, die bei gewöhnlicher Temperatur sich etwas weich anfühlen. Es schmilzt bei  $74^{\circ}$  (*Amidobenzonitril* bei  $53$  bis  $54^{\circ}$ ), löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, beginnt es zu sublimiren und destillirt (bei geringer Zersetzung) bei höherer Temperatur über. In Säuren löst es sich leicht und bildet krystallisirte Salze. Das *salzs. Paraamidobenzonitril*  $\text{NC}_7\text{H}_4(\text{NH}_2)$ ,  $\text{HCl}$  (bei  $110^{\circ}$  getrocknet) krystallisirt in farblosen dünnen blätterigen Krystallen, die sich in Wasser leicht auflösen. Erhitzt, schmilzt es zuerst und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Das *salzs. Paraamidobenzonitril-Platinchlorid*  $\text{NC}_7\text{H}_4(\text{NH}_2)$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{PtCl}_2$  (bei  $110^{\circ}$  getrocknet) bildet röthlichgelbe nadelförmige Krystalle, in Wasser schwer löslich.

Bei Einwirkung von alkoholischem oder wässerigem Ammoniak auf *Monochloracetonitril*  $\text{NC}_2\text{H}_2\text{Cl}$  (farblose Flüssigkeit, zwischen  $115$  und  $120^{\circ}$  siedend, erhalten durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Monochloracetamid) scheidet sich in der Wärme Kohle aus, während wässeriges Ammoniak in der Kälte gar nicht einwirkt.

Acetamid spaltet sich selbst beim Erhitzen auf 360° nicht; umgekehrt bildet sich Acetamid beim Erhitzen von Acetonitril mit Wasser auf 180°. — Leitet man durch Acetonitril wasserfreien Bromwasserstoff, so erwärmt sich die Flüssigkeit und erstarrt krystallinisch. Erwärmt man diese Masse vorsichtig zum Schmelzen und leitet weiter Bromwasserstoff durch, so sublimirt gelblichweißes *Bromwasserstoff-Acetonitril*  $\text{NC}_2\text{H}_5 \cdot 2\text{HBr}$ , das sich in der kalt und vollkommen trocken zu haltenden Vorlage krystallinisch ansetzt. Es schmilzt bei 47 bis 50° und beginnt hierbei zu sublimiren; an feuchter Luft verliert es Bromwasserstoff. Es bilden sich dieselben Producte, wie beim Zusammenbringen mit Wasser :



Analog wird das *Bromwasserstoff-Propionitril*  $\text{NC}_3\text{H}_7 \cdot 2\text{HBr}$  erhalten, das bei 50 bis 55° schmilzt und dem vorigen völlig gleicht. Es ist etwas weniger leicht durch Wasser zersetzbar. — Eben so wird auch das *Bromwasserstoff-Benzonitril*  $\text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_5 \cdot 2\text{HBr}$  erhalten, nur muß man Anfangs etwas erwärmen. Es gleicht den übrigen völlig und schmilzt bei 70°. Bei der Zersetzung mit Wasser bildet es jedoch (neben Benzoësäure und etwas Benzonitril) hauptsächlich Benzamid :



Die Bildung der entsprechenden Bromwasserstoffverbindung der Blausäure liefs sich nicht mit Bestimmtheit nachweisen. — Alle diese Verbindungen entstehen auch als Nebenproducte bei der Einwirkung von Brom auf die Nitrile. Auch die von R. Otto (1) durch Einwirkung von Chlor auf Propionitril erhaltenen Körper sind als salzs. Verbindungen gechlorter Nitrile aufzufassen. Trockener Chlorwasserstoff wird von Chloracetonitril gebunden und

(1) Jahresber. f. 1860, 400.

Product wird beim Erkalten fest. Acetonitril liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoff auf  $130^{\circ}$  im zugeschmolzenen Rohr neben Jodammonium nur Essigsäure, Propionitril nur Propionsäure. (Vgl. L. Henry, diesen Ber. 612.)

L. Henry (1) betrachtet das von Limpricht (2) durch Erhitzen von Salicylamid erhaltene sog. *Salicylimid*

*Salicylsäure-Nitril*  $C_6H_4\left\{\begin{smallmatrix} OH \\ CN \end{smallmatrix}\right.$ . Es besitzt noch, wie Phenol, die Eigenschaft, Metallverbindungen zu geben und färbt sich mit Eisenchlorid dunkelroth. Bei  $260^{\circ}$  ist noch halbfest, bei  $270^{\circ}$  dickflüssig, entwickelt Dämpfe und erstarrt beim Erkalten zu einer bräunlichen krystallinen Masse, die bald in schmutziggelbe Blättchen zerfällt. Die Auflösung desselben in Salpeter-Schwefelsäure scheitert; auf Wasserzusatz dunkelgelbes *Nitrosalicylsäurenitril*  $C_6H_4\left\{\begin{smallmatrix} OH \\ CN \end{smallmatrix}\right.$  ab. Bei gelindem Erwärmen mit Benzoylchlorid schmilzt es unter Entwicklung von Salzsäure und liefert *Benzoylsalicylsäurenitril*  $C_6H_4\left\{\begin{smallmatrix} OH \\ CN \end{smallmatrix}\right.$   $\cdot C_7H_5O$ , schneeweiße glänzende Blättchen, die bei  $148$  bis  $149^{\circ}$  schmelzen und glasartig erstarren. Es ist schwierig löslich in kaltem, leichtlich in heißem Weingeist, sowie in etwa 1100 Th. Wasser.

Durch Einwirkung von *Phosphorchlorid* in der Wärme liefert das Salicylsäurenitril *Metachlorbenzonitril*  $C_6H_4Cl.CN$ . Dasselbe entsteht auch durch die gleiche Behandlung aus Metachlorbenzamid, sowie aus Salicylamid. In letzterem Fall erwärmt man ein Gemenge beider zu gleichen Molekülen und destillirt, wobei der bei  $260$  bis  $270^{\circ}$  übergehende Theil nach dem Waschen mit Wasser und kohlensaurem Natrium die reine Verbindung darstellt. Das Metachlor-

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 490; Zeitschr. Chem. 1870, — (2) Jahresber. f. 1856, 478.

benzonitril krystallisirt in langen weissen Nadeln, schmilzt bei 42 bis 43° und kocht bei 232°. Es riecht wie Benzonitril. In kaltem Wasser unlöslich, wenig löslich in kochendem Wasser, wird es von Weingeist oder Aether leicht gelöst. Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 150° giebt es die bei 137° schmelzende Chlorsalylsäure. Durch Auflösen in kalter Salpeter-Schwefelsäure und Fällen mit Wasser erhält man *Metachlornitrobenzonitril*  $C_6H_3(N\Theta_2)Cl.CN$ , welches in kleinen seideglänzenden, bei 105 bis 106° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Es löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, leicht in kochendem Weingeist.

Unterwirft man, nach W. Irelan jun. (1), eine innige Mischung äquivalenter Mengen von bromphenylschwefels. Kali und Cyankalium der trockenen Destillation, so erhält man weisse prismatische Nadeln von *Cyanphenylen*  $C_6H_4(CN)_2$ . Es besitzt angenehmen aromatischen Geruch, ist in Wasser unlöslich, wenig löslich in siedendem Alkohol, ziemlich leicht sublimirbar und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen beträchtlich. Es liefert beim Kochen mit Kalilauge Terephtalsäure.

Phenylencyanid.

Analog erhielt Irelan (2) aus chlortoluolschwefels. Kali und Cyankalium lange Nadeln von *Cyantoluylen*  $C_7H_6(CN)_2$ , die aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Es liefert beim Kochen mit Kalilauge die entsprechende Dicarbonsäure (Uvitinsäure oder ein Isomeres), die auf Zusatz von Schwefelsäure zur Lösung sich in Flocken abscheidet. — Auch Dichlortoluolschwefelsäure liefert unter gleichen Bedingungen eine Cyanverbindung.

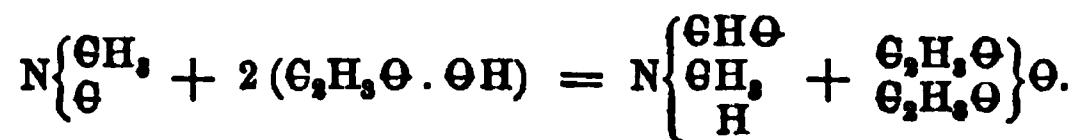
Toluylen-cyanid.

A. Gautier (3) berichtet, in Verfolg Seiner Untersuchungen (4) über Carbylamine, jetzt über die Einwir-

Carbylamine.

- (1) Zeitschr. Chem. 1869, 164; Bull. soc. chim. [2] XII, 310. —  
 (2) Zeitschr. Chem. 1869, 612; Bull. soc. chim. [2] XIII, 364. —  
 (3) Bull. soc. chim. [2] XI, 211; Ann. Chem Pharm. CLI, 239; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 105. — (4) Jahresber. f. 1867, 365; f. 1868, 643.

**Carbylamine.** kung der Säuren darauf. Bei directem Zusatz von Chlorwasserstoff-, Bromwasserstoff- oder Schwefelsäure tritt so heftige Reaction ein, daß ein Theil unter Polymerisirung, selbst Verkohlung, verändert wird. Das in der früher (1) angegebenen Weise dargestellte *salzs. Carbylamin*  $2C_2H_5N \cdot 3HCl$  wird, nach raschem Abwaschen mit wasserfreiem Aether und Trocknen im Vacuum, als ein weißes krystallinisches Pulver erhalten. Es schmeckt bitter und sauer, ist zerfließlich, in Wasser und in Weingeist unter Zersetzung sehr leicht löslich, fast unlöslich in Aether. Wässriges Alkali bildet daraus wieder Methylcarbylamin, nebst Methylamin und Methylformamid. Das *salzs. Aethylcarbylamin*  $2C_3H_5N \cdot 3HCl$  gleicht der vorhergehenden Verbindung in allen Stücken. — Das Carbylamin entzieht bei einer Temperatur unter  $100^\circ$  der Essigsäure ein Molecul Wasser, um Essigsäureanhydrid und Methyl- oder Aethylformamid zu bilden. — Mischt man reine Essigsäure mit *Methylcarbylamin*, so tritt nach einigen Minuten heftige Erwärmung bis zum Sieden ein, man muß abkühlen, daß die Temperatur nicht über  $100^\circ$  steige, wo Bräunung eintritt. Es läßt sich die erhaltene Flüssigkeit durch Destillation im Vacuum und Rectification unter gewöhnlichem Drucke in Essigsäureanhydrid und Methylformamid trennen:



Das Methylformamid ist eine syrupdicke, farblose, neutrale, süßliche Flüssigkeit, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Kalilösung. Es siedet bei  $180$  bis  $185^\circ$  und giebt bei der Behandlung mit Kali schon bei  $100^\circ$  Methylamin und Ameisensäure, eben so mit Aetzbaryt bei  $200^\circ$ . — Ganz analog erhält man durch Einwirkung von Essigsäure auf Aethylcarbylamin Aethylformamid und Essigsäureanhydrid.

(1) Jahresber. f. 1868, 643.



Das *Butylcarbylamin* erhielt Gautier (1) durch Erhitzen von Butyljodür (aus Gährungsbutylalkohol) mit Silbercyanür und Zersetzung des Doppelsalzes durch Cyankalium. Man mischt 2 Th. Butyljodür (Siedepunkt 118 bis 121°) mit 3 Th. trockenem Cyansilber in einem Kolben mit verticalem Kühler und erhitzt im Oelbad auf 130°. Nach 1½ Stunden färbt sich die Masse gelb, wird teigig und es entwickelt sich Butylen und Cyanwasserstoff. Man unterbricht und setzt zu dem zähen, langsam festwerdenden Doppelsalz  $\text{CNC}_4\text{H}_9 \cdot \text{CNAg}$  Wasser und Cyankalium, worauf sich unter Erwärmen eine ölige Schicht von Butylcarbylamin oben abscheidet, das durch Rectification gereinigt wird. Das Butylcarbylamin ist eine farblose Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Aether und in Alkohol, von widerlichem, an den der Homologen erinnerndem Geruch. Es siedet bei 114 bis 117°. Spec. Gew. bei 4° = 0,7873. Es erstarrte nicht bei -66°, sondern wurde nur teigig und opalisirend und erhielt seine Durchsichtigkeit erst wieder bei -35°. Wasser und Mineralsäuren wirken weniger heftig auf Butylcarbylamin ein, als auf die niedrigeren Homologen. Das Endresultat der Aufnahme von Wasser ist die Bildung von Ameisensäure und Butylamin.

Zur Reinigung roher Harnsäure empfiehlt W. Gibbs (2), eine Lösung derselben in nicht zu grossem Ueberschuss von Kalilauge mit etwa 5 pC. zweifach-chroms. Kali zu kochen, mit Thierkohle zu schütteln und hierauf mit Salzsäure zu fällen. Die abgeschiedene Harnsäure wird zuletzt mit concentrirter Salzsäure einige Zeit gekocht.

N. Sokoloff (3) erhielt durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Harnsäure eine neue, als *Urinilsäure* be-

(1) Bull. soc. chim. [2] XI, 222; Chem. Centr. 1870, 335; Ann. Chem. Pharm. CLII, 221. — (2) Sill. Am. J. [2] XLVIII, 216; Zeitschr. Chem. 1869, 729. — (3) Zeitschr. Chem. 1869, 78; J. pr. Chem. CVII, 277; Chem. Centr. 1869, 553; Bull. soc. chim. [2] XII, 155.

**Harnsäure.** zeichnete Säure. Durch eine auf 70° erhitzte Mischung von 100 Grm. Harnsäure und 300 Grm. Wasser wurde so lange ein Strom von salpetriger Säure (aus Salpetersäure und arseniger Säure) geleitet, bis nur noch wenig ungelöst blieb. Die mit verdünnter Salzsäure bis zu Entfärbung versetzte Lösung schied beim Concentriren auf ihr halbes Volum zunächst gelbe Flocken (3 Grm.) aus, und wurde hierauf zur Trockne verdunstet. Der Rückstand hinterließ beim Ausziehen mit kochendem Wasser 38 Grm. rohe Urinilsäure, während die wässerige Lösung außer Oxalsäure und syrupartigen Körpern noch einen in Weingeist unlöslichen gelben krystallinischen Körper enthielt, der sich in Alkalien unter Purpurfärbung löste, aber nicht genauer untersucht wurde.

Die Urinilsäure löste sich leicht in ätzenden und kohlens. Alkalien, und wurde hieraus sofort durch Salzsäure als ein schweres Krystallpulver niedergeschlagen. Aus kochender wässeriger Lösung scheidet sie sich in kurzen, dicken, farblosen Prismen ab. Sie enthält kein Krystallwasser. Bei 120° getrocknet entspricht ihre Zusammensetzung der Formel  $C_8H_7N_7O_6$ . Die Säure enthält drei durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome. Die gut krystallisirenden Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich, fast unlöslich in Weingeist. Die Salze der Erden sind weißse, in Wasser und Essigsäure unlösliche Niederschläge. Das *Kalisalz*  $C_8H_5K_2N_7O_6$  krystallisirt in großen farblosen Prismen. Das *Barytsalz*  $(C_8H_4N_7O_6)_2Ba_3$ , ein weißes Krystallpulver, ist in heißem Wasser sehr schwer löslich. Die entsprechend zusammengesetzten *Kalk-* und *Strontiansalze* ähneln dem Barytsalz. Das *Silbersalz*  $C_8H_5Ag_2N_7O_6$  ist ein weißer pulveriger Niederschlag, der sich beim Kochen mit Wasser bräunt. Das Salz  $C_8H_4Ag_3N_7O_6$  fällt aus einer schwach alkalischen Lösung des Kalisalzes als gallertartiger Niederschlag. Es schwärzt sich im Licht und in der Wärme rasch. Das *Cadmiumsalz*  $C_8H_5CdN_7O_6 + 3H_2O$  ist ein weißes Krystallpulver. Das charakteristische *Ku-*

*pfersalz*  $C_8H_5CuN_7O_6 + 4H_2O$  setzt sich beim Vermischen Harnsäure. verdünnter kalter Lösungen des Kalisalzes mit Kupfervitriol in kurzen feinen Nadeln von der Farbe des Kupfervitriols ab. Beim Trocknen färbt es sich grünlich-schwarz.

In Salpetersäure von 1,30 bis 1,35 spec. Gew. löst sich die Urinilsäure beim Erwärmen ohne Gasentwicklung und beim Erkalten krystallisirt eine *neue Säure* in grünlich gefärbten flachen Krystallnadeln aus. Beim stärkeren Erhitzen tritt Zersetzung unter Entwicklung rother Dämpfe ein. In kaltem Vitriolöl löst sich die Urinilsäure nicht.

Sokoloff vermuthet, daß die bei Entstehung der Urinilsäure gleichzeitig gebildete Oxalsäure von zuerst auftretender Glycolsäure herrühre. In der That gelang es Ihm, indem Er die Reaction durch Eintragen von Marmorstücken mäßigte, neben Oxalsäure eine syrupförmige Säure zu isoliren, die sich wie Glycolsäure verhielt. Die Verwandlung der Harnsäure durch salpetrige Säure drückt Sokoloff durch folgende Gleichung aus :

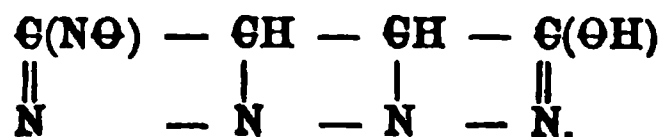


Eine wesentlich von obiger verschiedene Zersetzung erleidet die Harnsäure, wenn sie mit salpetrigs. Kali unter allmählichem Zusatz von Essigsäure erhitzt wird. Wie W. Gibbs (1) mittheilt, erhält man hierbei eine klare gelbe Lösung, welche beim Erkalten *stryphninsaures Kali*  $C_4H_2KN_5O_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$  in blaß schwefelgelben feinen Nadeln absetzt. Es besitzt einen abstringirenden bitteren Geschmack (daher der Name von *στυφνός* abgeleitet). Es verliert das Krystallwasser bei 100°. Das stryphnins. Natron  $C_4H_2NaN_5O_2 + H_2O$  läßt sich durch Anwendung von salpetrigs. Natron

(1) Sill. Am. J. [2] XLVIII, 215; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 341; Chem. Centr. 1869, 473; Zeitschr. Chem. 1869, 603; Bull. soc. chim. [2] XIII, 182; Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 322.

**Harnsäure.** direct aus Harnsäure darstellen und gleicht dem Kalisalz. Es ist in kochendem Wasser ziemlich leicht löslich, scheidet sich aber beim Erkalten fast vollständig ab. Das *Barytsalz*  $(C_4H_3N_5O_2)_2Ba + 2H_2O$  wird durch doppelte Zersetzung in blaßgelben Nadeln erhalten. Es ist in kochendem Wasser leicht löslich, fast nicht in kaltem. Kaum zu unterscheiden davon sind das *Strontiansalz*  $(C_4H_3N_5O_2)_2Sr + 6H_2O$ , und das *Kalksalz*  $(C_4H_3N_5O_2)_2Ca + 2H_2O$ . Das durch doppelten Austausch dargestellte *Magnesiumsalz*  $(C_4H_3N_5O_2)_2Mg + 6H_2O$  bildet kleine gelbe Prismen. Das *Bleisalz*  $(C_4H_3N_5O_2)_2Pb + 3H_2O$  wird durch Bleizucker als blaßgelbes Krystallpulver gefällt, das in Wasser fast ganz unlöslich ist. Durch Kochen mit Wasser verwandelt es sich in ein hellgelbes basisches Salz  $(C_4H_3N_5O_2)_2Pb + PbO + 3H_2O$ . Stryphnins. Kali giebt mit schwefels. Zink einen selbst in kochendem Wasser fast unlöslichen gelblich weißen körnigen Niederschlag, mit Silberlösung einen weißen gelatinösen, in Wasser und Salpetersäure unlöslichen Niederschlag. Die *Stryphninsäure*  $C_4H_3N_5O_2$  wird aus der kochenden Lösung von stryphnins. Kali durch Salzsäure, erst beim Erkalten, in blaß gelblich-weißen körnigen Krystallen abgeschieden. In kochendem Wasser ist sie löslich, ohne bemerklich saure Reaction. Durch Digestion mit Salzsäure und Zink oder mit Magnesium erhält man eine orangefarbene Lösung und beim Erkalten dunkelrothe Krystalle, vielleicht eine Amidoverbindung.

Gibbs hält die Stryphninsäure für die *Nitroverbindungs* einer hypothetischen *Tetracyansäure* und giebt ihr folgende Structurformel :



Die Entstehung der Säure läßt sich nach folgender Gleichung erklären :



Doch beträgt die Ausbeute nur etwa 5 pC. von der

Harnsäure und nebenbei entsteht viel Oxalsäure und etwas <sup>Harnsäure.</sup> Allantoïn.

Gibbs hat ferner die Einwirkung des salpetrigs. Kali's und der Essigsäure auf andere Harnsäurederivate untersucht. *Alloxantin* giebt durch Oxydation *Alloxan*. *Alloxan* kochend mit salpetrigs. Natron und etwas Essigsäure behandelt scheidet oxalurs. Natron ab, welches bei fortgesetztem Kochen in Oxalsäure und Harnstoff zerfällt. *Alloxans. Baryt* schied bei gleicher Behandlung nicht ganz reinen oxals. Baryt ab. *Parabansäure* gab, mit salpetrigs. Kali und Essigsäure kurze Zeit behandelt, unter Aufbrausen Krystalle von oxalurs. Kali. Durch übermangans. Kali und verdünnte Schwefelsäure wurde sie vollständig in Kohlensäure und Ammoniak zersetzt. *Oxalursäure* dagegen wird von letzterem Oxydationsmittel nur sehr langsam angegriffen. *Dialursäure* gab bei der Behandlung mit salpetrigs. Kali und Essigsäure unter starkem Aufbrausen *Allantoïn*.

N. Lubavin (1) berichtet über einige Versuche mit *Pyrrol*. Bei Wiederholung der Oxydationsversuche mit feuchtem Silberoxyd von Goldschmidt (2) erhielt auch Er keine bestimmten Oxydationsproducte. Die Flüssigkeit, die nach dem Verjagen des unveränderten Pyrrols zurückbleibt, giebt mit ammoniakalischem, aber nicht mit neutralem essigs. Bleioxyd einen weissen körnigen Niederschlag. Wird dieser mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat eingedampft, so erhält man eine geringe Menge eines gelblichen krystallinischen Rückstandes, der sauer reagirt und sich in Wasser löst. Er reducirt Silberoxyd fast eben so leicht als Pyrrol selber. — Pyrrol verhält sich gegen die meisten Reagentien indifferent oder verwandelt

*Pyrrol.*

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 99. — (2) Jahresber. f. 1867, 515.

**Pyrrol.** sich in Pyrrolroth. Natrium wirkt in der Kälte gar nicht, beim Erhitzen tritt schwache Gasentwicklung ein. Kalium löst sich dagegen unter starker Gasentwicklung und Erwärmung zu einer dicken fast farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Die gebildete Verbindung ist wohl Pyrrolkalium  $C_4H_4NK$ , da sie mit Wasser wieder unverändertes Pyrrol, mit Jodäthyl dagegen ein *Aethylpyrrol* liefert.

Zur Darstellung des Aethylpyrrols  $C_4H_4NC_2H_5$  bringt man in eine Retorte mit aufsteigendem Kühler ein Gemisch von Pyrrol mit der 5- bis 7fachen Menge Jodäthyl, trägt dann ein Atom Kalium auf ein Molecul Pyrrol in kleinen Stücken ein und leitet durch gelindes Erwärmen die Reaction ein. Das Kalium schmilzt, löst sich rasch unter Gasentwicklung, es scheidet sich Jodkalium ab und die Mischung erhitzt sich von selbst. Wenn alles Kalium verschwunden ist, entfernt man das Jodäthyl durch Destillation im Wasserbad und erhält nachher durch Destillation eine gelblich gefärbte, terpenartig riechende Flüssigkeit, aus der man durch Fractionirung das Aethylpyrrol erhält. Was zwischen 155 bis 175° überging, hatte nahezu die Zusammensetzung des Aethylpyrrols. Bei jeder Destillation bleibt ein Theil der Substanz als braunschwarzes Harz zurück.

Das Aethylpyrrol ist eine farblose Flüssigkeit, die bald gelb oder roth wird, von besonderem terpenartigem Geruch. Es löst sich nicht merklich in Wasser und schwimmt darauf als Oel. Beim Stehen an der Luft und beim Erhitzen verharzt es sich. In Salzsäure löst es sich, unter starker Entwicklung von weißen Dämpfen, mit dunkelrother Farbe. Die Lösung wird beim Kochen bloß dunkler gefärbt. Kalilauge fällt aus der gekochten Lösung einen amorphen Körper. Die Dämpfe des Aethylpyrrols färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn roth, wie das Pyrrol selbst.

Indol.

(1) berichtet Näheres über die Eigenschaften. Zur Darstellung ist hauptsächlich die Oxindole über erhitzten Zinkstaub zu erhitzen des gelben Productes, das man von Indigblau mit Zinn und Salzsäure staub bekommt man ein viel unreineres. Beiden Methoden ist dem rohen Indol eine stoffreichere Base beigemischt. Das durch Oxindol mit erhitztem Zinkstaub gewonnene Entfernung des beigemischten Anilins mit Wasser gewaschen und in kochendem Wasser alten wird die Flüssigkeit milchig und nach hat sich das Indol in großen farblosen Blättchen abgeschieden. — Zur Darstellung aus reducirtem Indigblau wurde der mit Alkohol ausgezogen, dann mit Zinn gekocht, bis er sich in ein bräunlichgelbes hatte, und die ausgewaschene Substanz mit flüssigem Zinkstaub aus einer kupfernen. Das gewonnene dicke Öl wurde nach Anilins mit verdünnter Salzsäure mit Wasserdampf destilliert und dann über Schwefelkohlenstoff. Aus der Flüssigkeit schieden sich farbvereinigte, sehr harte Krystalle von Indol ständigen Reinigung aus Wasser umkry-

schmilzt bei 52°, erstarrt krystallinisch, verflüchtigt, kann aber nicht ohne Zersetzung

Es ist in heißem Wasser ziemlich leicht löslich. Es färbt sich beim Erkalten zuerst in Tröpfchen farblosen Blättern ab, während ein Rest unlöslich bleibt. Es ist mit den Wasserdämp-

Pharm. Suppl. VII, 56; Bull. soc. chim. [2]

flüchtig. In Alkohol, Aether und Wasser leicht löslich; Spuren von Anilin zerfließen. Es riecht eigenthümlich. Es ist eine sehr schwache Säure, verbindet sich nicht damit, bildet in Wasser schwer lösliche Verbindungen. Bei Versetzen mit Alkalien setzt man die wässrige Lösung unter rauchender Salpetersäure, so erhält man einen amorpheren Niederschlag ab, aus kleinen Nadeln salpetrig. Indol, das in Alkohol gekocht Indol giebt. Indol ist in Alkohol, doch wie es sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure erhält man grobe Nadeln eines. Die alkoholische, mit Salzsäure versetzte Fichtenspahn in kurzer Zeit zerfällt aber nach einiger Zeit in ein Pulver.

Synthetisch stellten A. Baeyer und C. Spillmann Indol dar durch Schmelzen von salpetersaurem Kali (10 Th.) und Indol in Wasser gelöste Masse giebt Indol ab. Nach Entfernung der Salzsäure erhält man das Indol mit seinen Eigenschaften:



Die Ausbeute an Indol ist nicht sehr gering. Indol zur Meta-, die Nitrozimmtsäure zur Nitrozimmtsäure liefert bei Oxydation

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 4; Chem. Centr. 1870, 42; Bull. soc. chim.

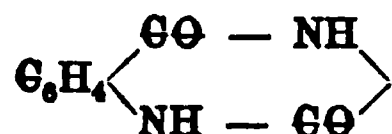


und Schwefelsäure Paranitrobenzoësäure). Das Indol erhält nun von Baeyer die Constitutionsformel : Indol.

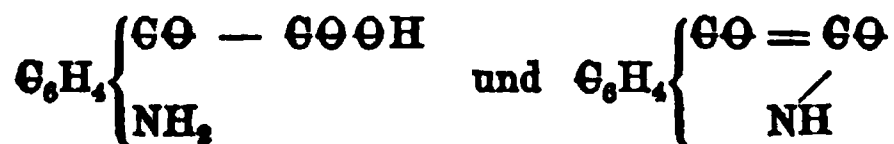


woraus sich die Formeln von Oxindol u. s. w. einfach ableiten.

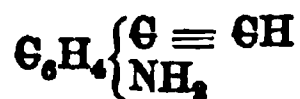
Die von Griess (dies. Jahresb. S. 651) durch Einwirkung von Cyan und schmelzendem Harnstoff auf Anthranilsäure erhaltene Verbindung  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$  halten Sie nicht für einen Abkömmling des Indols, sondern geben ihr die Constitution



A. Kekulé (1) glaubt der Isatinsäure und dem Isatin die Constitutionsformeln



geben zu müssen, wonach das Indol als Metaamidoacetylnylbenzol



aufzufassen sei.

E. Mulder (2) erhielt bei der Einwirkung von Kohlenoxysulfid auf eine weingeistige Lösung von Schwefelammonium einen bläsgelb gefärbten Körper, der bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoff entwickelt und in *oxysulfocarbamins. Ammonium* übergeht : Oxysulfocarbamins.  
Ammonium.



Wird dieser Körper mit Benzaldehyd versetzt, so erstarrt die Mischung nach einigen Tagen zu einer wenig

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 748. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 57.

ten amorphen Masse, die Zusammensetzung entspricht Kochen mit Bleizuckerlösung eine analoge Verbindung G mins. Ammonium und Ber oh, wird durch Kochen mit kochendem Weingeist behandelt.

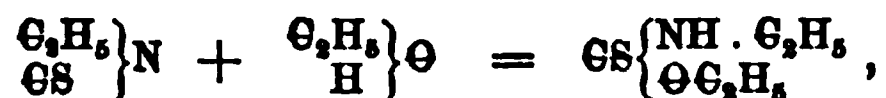
Bei der Einwirkung von Äthylid (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>HgS<sub>2</sub> und Weingeist des erwarteten Schwefelcyangas hauptsächlich Z. Einfach-Schwefeläthyl und demnach wie freies Jod Br<sub>2</sub> gab beim Erhitzen mit Schwefelcyankalium im Weingeist und Behandeln des *trichlorisulfocyanid* oder *Allyl* wurde nach dem Umkrystallisiren, glänzend weissen, harten bei 126° schmelzen. Es ist wenig in Wasser, wenig löslich. Erhitzen zersetzt es sich zu von Blausäure. Trichlorhydrat nicht.

**Benzylchlorid** C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>Cl gelblich-weiße, in Weingeistigen Lösung von Schwefelkohlenstoff Benzyl C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.GNS. Es krystallisiert in großen Prismen, die in Wasser unlöslich; in kochendem Weingeist, in Ätherstoff leicht löslich sind.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1870, 206; Chem. Centralblatt, 1870, 427. — (2) Vgl. Jahresber. f.

riecht ähnlich wie Kresse; es schmilzt bei 36 bis 38°, siedet unter theilweiser Zersetzung bei 256°. Mit trockener Bromwasserstoffsäure vereinigt es sich zu einer in Aether unlöslichen, durch Wasser sofort zersetzbaren Verbindung. Durch rauchende Salpetersäure wird es in *Nitrobenzylsulfocyanid*  $C_6H_5(N\Theta_2)CH_2CNS$  verwandelt, welches sich auch durch Einwirkung von Nitrobenzylchlorid auf Schwefelcyankalium darstellen läßt. Es krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in kleinen weißen, gegen 70° flüchtigen Nadeln, die sich bei stärkerem Erhitzen zersetzen.

A. W. Hofmann (1) erhielt bei der Fortsetzung Senföle. Seiner Untersuchungen (2) über *Senföle* folgende Resultate. Erhitzt man *Aethylsenföl* mit absolutem Alkohol in zugeschmolzenem Rohre auf 110°, so geht innerhalb einiger Stunden die Vereinigung beider Körper vor sich. Es entweicht beim Oeffnen kein Gas und auf Zusatz von Wasser setzt sich ein wenig angenehm lauchartig riechendes Oel zu Boden, das bei 204 bis 208° siedet. Es ist dies *halb-geschwefeltes Aethylurethan*, entstanden nach der Gleichung:



analog der Bildung des Aethylurethans aus Cyansäureäther und Alkohol [Wurtz (3)].

Durch Wasser, besonders bei Gegenwart von Säuren oder Alkalien, zerfällt das halb-geschwefelte Aethylurethan in Alkohol, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Aethylamin:



Bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure wird statt

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 116, 452; Berl. Acad. Ber. 1869, 332; Chem. Centr. 1869, 963; Zeitschr. Chem. 1869, 268, 671; Bull. soc. chim. [2] XII, 362. — (2) Jahresber. f. 1868, 652. — (3) Jahresber. f. 1851, 505.

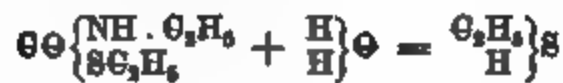
lensäure und Schwefelwasserst

III.

Die gleiche Verbindung wird  
holischer Natronlauge auf Aeth  
st sich stets gleichzeitig das en  
kohlens. Natron, Schwefelna  
Ein isomeres *halbgeschwefeltes* .  
h mehrstündiges Erhitzen von  
yl auf 120° :



Es gleicht dem vorigen vollkon  
bis 208°, zersetzt sich jedoch be  
l mercaptan, Kohlensäure und Ae



Das *geschwefelte Aethylurethan*

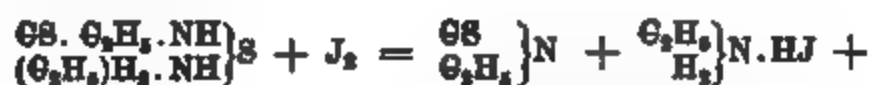
bei der Digestion von Merca  
120° zu bilden. Es ist schwe  
er nach Mercaptan, noch nac  
jedoch bei der Destillation sofo  
nten. — Das von Will (1) i  
holischer Kalilauge auf *Allylsen*  
15° siedende Oel, dem dieser d  
erhielt Hofmann durch Erhi  
öl in Alkohol auf etwas über  
Wasser, riecht lauchartig. Es  
nel  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NSO}$  zu, und ist es d  
an  $\text{CS}\left\{\begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{OC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}\right\}$ .

Bei Einwirkung von Alkohol  
og (bei 110 bis 115°) das *halbge*

1) Ann. Chem. Pharm. LII, 84.

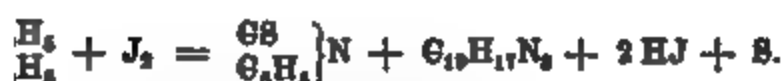
$\text{CS}\left\{\begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}\right.$  erhalten. Versetzt man die in der D  
röhre enthaltene Flüssigkeit mit Wasser, so er  
Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren aus Al  
65° schmelzen. Der Aether zerlegt sich bei der  
tion theilweise in seine Bestandtheile; setzt ma  
hierbei Phosphorsäureanhydrid zu, so wird der  
fixirt, und es destillirt Phenylsenföl über, gem  
cyans. Phenyl. Das *halbgeschwefelte Phenyluret*  
auch direct durch Erhitzen von Diphenylsulfocar  
Alkohol auf 140 bis 150° erhalten werden (unte  
von Anilin), doch ist selbst nach einem Tage  
setzung nicht vollendet. Beim Erhitzen von A  
captan mit Phenylsenföl erhält man das *geschwefe*  
*wrethan*  $\text{CS}\left\{\begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{SC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}\right.$  als krystallinischen, in W  
löslichen, in Alkohol und Aether löslichen Kö  
bei 56° schmilzt.

Die Darstellung der Senföle aus den sulfoc  
Salzen erfolgt sehr einfach, wenn man in die Li  
Salzes in Alkohol eine starke alkoholische Jodlö  
giesst. Die Flüssigkeit entfärbt sich unter Schwef  
dung und wird nach Vollendung der Reaction sof  
lirt. Auf Zusatz von Wasser zum alkoholischen  
scheidet sich das Senföl aus, der Rückstand in d  
enthält jodwasserstoffs. Aethylamin, Jodwasser  
Schwefel :



Giesst man alkoholische Jodlösung (in geringe  
schufs) in eine siedende alkoholische Auflösung  
phenylsulfocarbamid, so entfärbt sich die Lösun  
blicklich unter Abscheidung von Schwefel. Fil  
nach einigen Stunden vom Schwefel ab, verdu  
Alkohol und destillirt den gelben Harzkuchen mit  
dampf, so gehen reichliche Mengen von Phenylsen

Die zurückbleibende Flüssigkeit siedend von hiedem Harze ab, so erhält man beim Erle eines jodwasserstoffs. Salzes, aus welchen eine blendend weisse Base ausfällt, Anfangs doch zu einer harten Krystallmasse erstarrend. t aus Alkohol in zolllangen Nadeln von der ung  $C_{19}H_{17}N_3$ , entsteht mithin nach der



ie ist dem *Carbotriphenyltriamin* (1) isomer, *lanilin* jedoch näher als dieses. Sie ist nach identisch mit der von Merz und Weith (3) refelung des Disulfocarbamids erhaltenen und *zanilid* bezeichneten Verbindung, dessen Formel  $C_{19}H_{17}N_3$  zu vereinfachen ist. Es schmilzt bei hält es viel leichter, wenn man dem Disulfoc-Einwirkung des Jods 1 Mol. Anilin zusetzt:

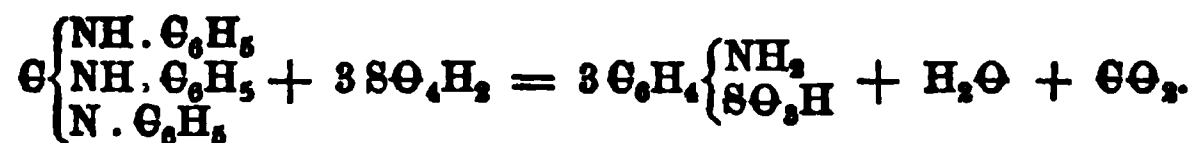


an bei der Siedetemperatur des Anilins Di- auf Anilin (einen geringen Ueberschuss) ein- erhält man die Triaminbase unter Schwefel- wickelung:



t sie sich, wenn man eine siedende alkohole von Diphenylsulfocarbamid und Anilin mit uecksilberoxyd versetzt, unter Abscheidung Endlich bildet sie sich auch bei mehrstündi- von Diphenylsulfocarbamid auf 150 bis 160°. t das durchsichtige harzartige Product mit

Wasser, so gehen Phenylsenföle und Anilin über, die sich in der Vorlage zu Sulfocarbanilid vereinigen, während ein Gemenge von Sulfoharnstoff und triphenylirtem Triamin zurückbleibt. — Durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure (bei mäßiger Temperatur) bildet sich unter Kohlensäureentwicklung Sulfanilsäure :



Diphenylsulfoharnstoff liefert bei Gegenwart von Toluidin durch Entschwefelung mit Bleioxyd ein dem Rosanilin ( $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3$ ) isomeres, in farblosen Nadeln krystallisirendes Triamin, *Carbodiphenyltoluyltriamin*  $\text{CN}_3\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_7\text{H}_7)$ . — Das Ditoluylsulfocarbamid liefert bei Gegenwart von Toluidin das von Merz und Weith als Tricarbohexatoluid beschriebene tritoluylirte Triamin. — Eine Lösung von Diphenylsulfocarbamid in alkoholischem Ammoniak wird durch Bleioxyd augenblicklich entschwefelt. Die Analyse des Platinsalzes zeigt, daß die in schönen abgeplatteten Nadeln krystallisirende Base die Zusammensetzung des *Melanilins*  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_2$  besitzt. Sie bildet sich nach der Gleichung :



wie ja auch umgekehrt Melanilin mit Schwefelkohlenstoff sich in Schwefelcyanwasserstoff und Diphenylsulfocarbamid umsetzt (1) :



Die neue Base ist dem Melanilin nur isomer (2).

Um die neue Verbindung mit dem Melanilin zu vergleichen, wurden beide Basen in die schwerlöslichen, aber leicht krystallisirbaren Nitrate verwandelt, aus diesen Salzen dann wieder abgeschieden und wiederholt aus Alkohol

(1) Jahresber. f. 1859, 379. — (2) Ueber ein drittes Isomeres vgl. Jahresber. f. 1868, 684.

**Senföl.** umkrystallisirt. Die neue Base, das  $\alpha$ -Diphenylguanidin, krystallisirt viel leichter, als das  $\beta$ -Diphenylguanidin (Melanilin); auch sind die Krystalle desselben, lange abgeplattete Nadeln, viel besser ausgebildet, als die verworrenen Krystallisationen des früher erhaltenen Körpers. 100 Th. Weingeist von 90 pC. lösen 9,6 Th.  $\alpha$ -Diphenylguanidin und 18 Th.  $\beta$ -Diphenylguanidin; das  $\alpha$ -Diphenylguanidin schmilzt bei  $147^{\circ}$ ,  $\beta$ -Diphenylguanidin bei  $131^{\circ}$ . Das  $\alpha$ -Diphenylguanidin liefert bei Einwirkung von Cyangas dasselbe Dicyanomelanilin (1) (Schmelzpunkt  $154^{\circ}$ ), wie das  $\beta$ -Diphenylguanidin, und diese Cyanverbindung verwandelt sich unter dem Einflusse von Säuren zunächst in Melanoximid und schließlich in Diphenylparabansäure (2) (Schmelzpunkt  $204^{\circ}$ ).

**Butylsenföl.** Das ätherische Oel des Löffelkrauts (*Cochlearia officinalis*) ist nach A. W. Hofmann (3) *Butylsenföl*  $\left. \begin{smallmatrix} C_4H_9 \\ CS \end{smallmatrix} \right\} N$ . Es siedet bei 159 bis  $160^{\circ}$  und liefert mit Ammoniak ein gut krystallisirendes, bei  $135^{\circ}$  schmelzendes Thiosinnamin. Es ist mit dem aus Butylamin (von Gährungsbutylalkohol) mit Schwefelkohlenstoff und Quecksilberchlorid zur Vergleichung dargestellten Butylsenföl nur isomer. Letzteres hat nahezu gleichen Siedepunkt, aber andern Geruch, und liefert ein bei  $90^{\circ}$  schmelzendes Thiosinnamin. — Auch die Brunnenkresse enthält ein, vermuthlich hochgelegenes Senföl.

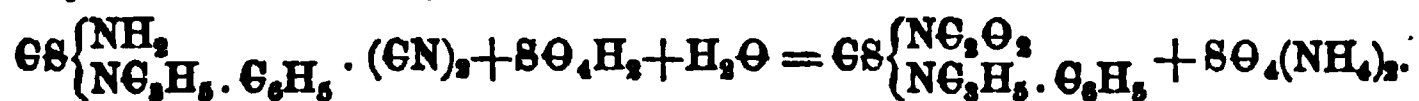
Organische  
Basen.  
Thiosinn-  
amin.

R. L. Maly (4) berichtet über Phenyl- und Tolylthiosinnamin. Eine alkoholische Lösung von Phenyl-

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 663. — (2) Jahresber. f. 1861, 529. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 102; Zeitschr. Chem. 1869, 400; Chem. Centr. 1869, 993; Bull. soc. chim. [2] XII, 286. — (4) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LVIII, 443; LIX, 607; Chem. Centr. 1869, 392; Zeitschr. Chem. 1869, 258.



thiosinnamin (dargestellt durch Addition von Anilin und Senfö) macht viel Jod verschwinden, wie das Thiosinnamin selbst (1), doch konnte das *Dijodid* nicht krystallinisch erhalten werden. — Bei Einwirkung von Brom auf Phenylthiosinnamin scheidet sich Schwefel aus und resultirt ein dickes dunkelgelbes Oel, das bald harzig wird. — Bei Einleiten von Cyan in die alkoholische Lösung färbt sie sich bräunlich bis braun; durch Fällern mit Wasser, Auflösen in Alkohol und Umkrystallisiren erhält man das *Cyanid*  $\text{CSNH}_2\text{NC}_3\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5.(\text{CN})_2$  als zarte, aus feinen sternförmig gruppirten Kryställchen bestehende Masse, die jedoch schwer vom Phenylthiosinnamin zu befreien ist. Wird die alkoholische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so geseht die ganze Flüssigkeit durch Ausscheidung von *Oxalylphenylthiosinnamin* (Oxalylphenylallylsulfocarbamid) :



Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol erhält man zolllange, aber höchst feine, unter der Flüssigkeit zu grossen Gruppen vereinigte citrongelbe seideglänzende Nadeln, die beim Herausnehmen oder Abgießen der Mutterlauge sich verfilzen. Das Oxalylphenylthiosinnamin löst sich nicht in Wasser, sehr leicht in heissem Alkohol mit gelber Farbe, wenig in kaltem. Heisßes Benzol löst es auch leicht, eben so Aether und Amylalkohol. Kalte, mäßig concentrirte Salpetersäure wirkt nicht ein, heisse löst unter Entfärbung der Flüssigkeit, die aber keine Schwefelsäurereaction giebt. Concentrirte Schwefelsäure scheint es unverändert zu lösen. Die alkoholische Lösung reagirt neutral und giebt mit essigs. Blei und salpeters. Silber keine Fällung, doch tritt mit letzterem bald Zersetzung ein. Von verdünnter Kalilauge wird es gelöst und durch Salzsäure wieder gefällt; auch kaltes Barytwasser

(1) Jahresber. f. 1868, 664.

Thiosinn-  
amin.

löst es auf, doch tritt beim Kochen Abscheidung von oxals. Baryt ein. Es schmilzt bei  $161^{\circ}$  zu einer klaren gelben Flüssigkeit und erstarrt beim Abkühlen strahligkrystallinisch. — Eine warme alkoholische Lösung von Oxalylphenylthiosinnamin mit salpeters. Silber versetzt, giebt nach kurzer Einwirkung einen reichen Niederschlag von Schwefelsilber; aus dem Filtrat wird, nach Entfernung des Silbers, durch Eindampfen und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol das *Oxalylphenylallylcarbamid*  $\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5$  in langen schneeweißen seideglänzenden Nadeln gewonnen. Es löst sich nicht in Wasser, aber schon in sehr verdünntem warmem Alkohol, sehr leicht in starkem Alkohol. Letztere Lösung wird von Wasser milchig getrübt und erstarrt bei einiger Concentration zu einem Brei glänzender weißer feiner Nadeln. Es löst sich auch leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff und warmem Amylalkohol. Es schmilzt bei  $107$  bis  $108^{\circ}$  und erstarrt langsam krystallinisch. Mit Metallsalzen entstehen keine Fällungen. Concentrirte Schwefelsäure oder Salpetersäure lösen es; durch Wasser wird es wieder abgeschieden. Wird die heiße alkoholische Lösung der geschwefelten Verbindung mit Barytwasser versetzt, so bildet sich oxals. Baryt und Phenylthiosinnamin; analog erhält man aus Oxalylphenylallylcarbamid den *Phenylallylharnstoff*, der beim Abdampfen in glänzenden weißen zarten Nadeln vom Schmelzpunkt  $96$  bis  $97^{\circ}$  krystallisirt.

Das *Tolylthiosinnamin* (1) erhält man durch Mischen einer alkoholischen Toluidinlösung mit Senfö; die Flüssigkeit erstarrt bald zu einem Krystallbrei, der abgepresst wird. Er enthält neben Tolylthiosinnamin noch *Ditolylsulfo-carbamid*. Ersteres löst sich sehr leicht in warmem Alkohol und krystallisirt beim Abkühlen in weißen weichen Krystallmassen, die getrocknet aus zarten, sich fettig an-

(1) Jahresber. f. 1865, 428.

fühlenden Blättchen bestehen. Es schmilzt bei 97°. Zur Darstellung des *Oxalyltolylthiosinnamins* wurde in die alkoholische Lösung Cyangas geleitet, bis die Flüssigkeit stark darnach roch, und diese nun noch einige Zeit mit verdünnter Schwefelsäure schwach erwärmt. Nach dem Abkühlen war die ganze Flüssigkeit dick geworden von einem voluminösen, aus gelben Nadeln bestehenden Niederschlag von Oxalyltolylthiosinnamin. Es wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol in langen goldgelben, sehr platten und ziemlich schmalen, metallähnlich glänzenden Nadeln von grosser Zartheit erhalten. Es löst sich leicht in heissem Alkohol, wenig in kaltem, nicht in Wasser; die alkoholische Lösung reagirt neutral. Auch von Aether, Benzol, Methyl- und Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff wird es aufgenommen. Es schmilzt bei 157° zu einer dunkelgelben Flüssigkeit, die nach wenigen Augenblicken krystallinisch erstarrt und lässt sich im Glasrohr ohne Zersetzung sublimiren. Concentrirte Schwefelsäure löst es zu einer gelben Flüssigkeit, aus der es durch Wasser wieder unverändert ausgefällt zu werden scheint. Salpeters. Silber giebt in der alkoholischen Lösung nach Kurzem einen Niederschlag von Schwefelsilber; Platinchlorid giebt keinen, Goldchlorid einen eisenoxydfarbigem Niederschlag. Concentrirte heisse Salpetersäure löst die Substanz unter Entfärbung. Aetzbaryt bewirkt die analoge, schon mehrfach beschriebene Zerlegung unter Bildung von Baryumoxalat.

Der beim Ausziehen mit warmem verdünntem Alkohol ungelöst bleibende *Ditolylsulfoharnstoff*  $\text{CS} \cdot \text{N}_2\text{H}_2(\text{C}_7\text{H}_7)_2$  (siehe oben) löst sich erst in einer grossen Menge siedenden Alkohols und krystallisirt dann in harten farblosen Körnern, die bei 176° schmelzen. Sie lösen sich kaum in kaltem Alkohol, schwer in heissem Benzol, fast nicht in Aether, gar nicht in Wasser. Beim Erhitzen schmelzen die Krystalle und entwickeln Dämpfe, die intensiv nach Sternanis riechen und mit russender Flamme brennen. Im Glasrohr sublimiren kleinere Mengen ohne Rückstand zu

Thiosinn-  
amin.

Thiosin-  
amin.

feinen Kryställchen; bei grösseren Massen tritt theilweise Zersetzung ein. Salzsäure, auch concentrirte heisse, löst nicht, auch nicht Aetzkali oder Ammoniak. Mit salpeters. Silber in heisser alkoholischer Lösung behandelt, liefert der Sulfoharnstoff unter Schwefelsilberabscheidung *Ditolylharnstoff*. Schmelzpunkt  $263^{\circ}$ ; kleine Mengen sublimiren in weissen Nadeln.

V. v. Zepharovich (1) theilt ausführlich Seine Krystallbestimmungen des Thiosinnamins, Phenylthiosinnamins, Thiosinnaminjodäthyls, Thiosinnamindijodids, Thiosinnamindibromids und des Thiosinnaminjodochlorids mit. Sie zeigen, doch nur in weiterem Sinn, verwandte Formen. Die drei ersten Substanzen krystallisiren monoklin, die zwei folgenden triklin, das Jodochlorid rhombisch.

Sulfocarbanilid.

V. Merz und W. Weith (2) berichten über die Zersetzungsverhältnisse des Sulfocarbanilids und verwandter Körper. — Das Sulfocarbanilid liefert bei Behandlung mit Natriumamalgam in möglichst neutraler alkoholischer Lösung (hergestellt durch fortwährend überschüssig anwesende Kohlensäure) wesentlich nur Anilin (3) und wenig eines in Schwefelkohlenstoff, nicht in Alkohol und Wasser löslichen Körpers, vermuthlich Methylensulfür.

Bei der Destillation für sich giebt es Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff (bei 24 stündigem Stehenlassen mit alkoholischem Ammoniak durch Bildung von Rhodan- und Schwefelammonium auch in kleinen Mengen nachzuweisen); die Schmelze erstarrt zu einer amorphen, glasartigen Masse, die aus unverändertem Sulfocarbanilid,  $\alpha$ -Triphenylguanidin und etwas Anilin besteht. Das Sulfocarbanilid zerfällt selbst schon unter dem Siedepunkte des Anilins. Beim Erhitzen im Wasserstoff- oder Antimonwas-

(1) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LIX, 17 bis 34, mit drei Tafeln. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 583; Bull. soc. chim. [3] XIII, 164. — (3) Jahresber. f. 1868, 671.

Wasserstoffstrom geht die Zersetzung nur rascher vor sich, die Gase scheinen weiter nicht einzuwirken. Auch trockenes Carbanilid liefert beim Erhitzen Kohlensäure, der Rückstand besteht aus Triphenylguanidin neben etwas Anilin. — Salzs. Triphenylguanidin bildet sich ferner beim Schmelzen von Sulfocarbanilid mit Chlorblei unter Entweichen von Schwefelkohlenstoff neben Schwefelblei. — Beim Erwärmen von Sulfocarbanilid mit Anilin bei Abwesenheit von nascirendem Wasserstoff geht die Einwirkung eben so vor sich, als bei dessen Anwesenheit, wonach die Zersetzungsgleichung Jahresb. f. 1868, 671 zu streichen. Sulfocarbanilamid und Anilin liefern beim Erhitzen unter starker Ammoniakentwicklung Sulfocarbanilid (Schmelzp. 144°), und daraus bildet sich dann weiter das Triphenylguanidin. — Beim Erhitzen von Sulfocarbanilid mit Salzsäure (2) bildet sich auch noch Phenylsenfö; die feste Base ist Triphenylguanidin. Die Ausbeute an Phenylsenfö ist bei niedriger Temperatur sehr bedeutend, so daß sich das Verfahren zur Darstellung desselben eignen dürfte. — Die Zersetzung des Sulfocarbtoluids geht analog, aber schwieriger vor sich; Carbanilid wird von siedender concentrirter Salzsäure nicht, bei 160 bis 170° ziemlich langsam zersetzt, und zwar in Kohlensäure und Anilin. — Phenylsenfö wird bei 120° kaum von concentrirter Salzsäure angegriffen, bei 160 bis 170° bildet sich Anilin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Beim Erhitzen mit salzs. Anilin bildet es salzs. Triphenylguanidin.

Das Triphenylguanidin liefert bei Spaltung mittelst Kalilauge nur Anilin, ist also normales oder  $\alpha$ -Triphenylguanidin  $\text{C}\left\{\begin{matrix} (\text{NH}\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \text{N}\text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}\right.$ . Analog ist die Zersetzung durch

Sulfocarb  
anilid.

(1) Schwefel wird von heißem Anilin leicht gelöst; es entweicht Schwefelwasserstoff und bildet sich eine schwefelhaltige Base. Andere organische Körper verhalten sich ähnlich gegen Schwefel. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1868, 671.

Sulfocarb-  
amid.

concentrirte Salzsäure in höherer T man eine verdünnte Lösung von ss mit der 1 $\frac{1}{2}$ -fachen Menge Chlorkalium so erfolgt zunächst gelbliche, nach Färbung, worauf dunkle Flocken Schütteln leicht aufschwimmen und violett gelöst werden. Mit viel Chl phenylguanidin scheidet weisse Flock anhaltendem Kochen färben und krapprothe Partien bilden; diese we malagafarben gelöst. Aehnlich wir andere Oxydationsmittel. Chlorwass sehr verdünnten Lösungen des Hyd tige weißliche Trübung, die beim bis Lilafarbene umschlägt. Wurde sung genommen, so sammelt sich d lichen bis gelblichen Flocken (vermutl nylguanidin).

Triphenyl-  
guanidin.

Das  $\alpha$ -Triphenylguanidin (früher bildet sich nach V. Merz und W. Erhitzen von gleichen Mol. Anilin, Dreifach-Chlorphosphor. Die Mischung schmilzt dann bei 140°. Man erhält 112 Th. der Base.



Analog erhält man aus Carl Dreifach-Chlorphosphor das Diphenyl bei Hofmann S. 633).

Läset man durch ein entsprechendes Anilin und Dreifach-Chlorphosphor

(1) Jahresber. f. 1868, 668. — (2) Ber. 1869, 621; Zeitschr. Chem. 1869, 659; Chem. soc. chim. [2]-XIII, 245.

















des Diäthylsulf  
scheint nicht so  
monoäthylsulfhar  
ung von alkohol  
n Eindampfen h  
us heißem Was  
ichen Nadeln v  
ird sehr leicht v  
er oder alkoh  
beim Eindampfe  
die nach einig  
zter Krystalle v  
che Reaction sc  
edeutend zu ve  
löslich, lassen  
ren. Ihre kalt  
efert mit Platin  
latinsalz, das  
ht in Alkohol,  
tzung  $C_2H_5(C_2H_5N)$   
ystallisiren aus  
— Die Base, das  
ohl so, daß zue  
 $C_2H_5N(C_2H_5) = H$   
nn 3 Mol. Aeth  
äurigen Base zu  
 $3C_2H_5NH = (CN)_3$   
ylmelamin anal  
[1)] als Triallyl

triäthylmelamin  
mit kalter Sal



















Durch Vermischen der kalten Lösungen von salzs. Anisaminsäure und cyans. Kali erhielt Menschutkin *Anisuraminsäure*  $C_9H_{10}N_2O_4$  in Gestalt eines weissen amorphen Niederschlags. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, von kochendem Wasser braucht sie etwa 2000 Th. zur Lösung, und scheidet sich daraus in zarten weissen Nadeln ab. Das *Kalksalz*  $(C_9H_9N_2O_4)_2Ca + 7H_2O$  fällt beim Vermischen der kochenden ammoniakalischen Lösung der Säure mit Chlorcalcium bald in weissen, sternförmig gruppirten Nadeln aus.

Menschutkin theilt ferner noch mit, dass Er durch Erhitzen von *Hydantoinsäure* mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf  $170^\circ$  dieselbe in Glycocoll, Kohlensäure und Ammoniak zerlegt habe :



In Betreff der hieran geknüpften theoretischen Betrachtungen verweisen wir auf die Abhandlung.

In derselben Weise, wie Hofmann (1) aus *Orthokohlensäureäther*  $C(OC_2H_5)_4$  durch die Einwirkung von Ammoniak das *Guanidin*  $C(NH)(NH_2)_2 = C(NH_2)_3 - NH_2$  erhielt, suchte H. Wichelhaus (2) aus dem *Orthoameisensäureäther* die Verbindung  $CH(NH)(NH_2)_2$ , isomer mit cyanwasserstoffs. Ammoniak, darzustellen. Es gelang Ihm auch, durch Erhitzen von wasserfreiem alkoholischem Ammoniak mit diesem Aether in zugeschmolzenen Röhren eine Base zu erhalten, die ein gut krystallisirendes, nicht analysirtes Platindoppelsalz liefert. Bei Anwendung von trockenem Anilin statt des Ammoniaks fand sich die Röhre nach dem Erhitzen mit bräunlich gefärbten Krystallen durchsetzt, die durch zweckmässige Reinigung zu silberglänzenden Blättchen wurden, von der Zusammensetzung

(1) Jahresber. f. 1866, 419. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 115; Zeitschr. Chem. 1869, 284; Bull. soc. chim. [2] XII, 291.

$\text{N}_2$ . Es entsteht hier die Chloroform und Anilin, sowie mit Phosphorchlorür erl. In diesen Versuchen sorgfältige Fällung wässrigen Ammoniak, und wurde an dessen Stelle genommen, ameisens. Aethyl. Liebreich (2) giebt an, dass beim Kochen mit Baryt Salze werden und dabei zunächst eine unlösliche Base  $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}\Theta$  liefert. Hofmann (4) synthetisiert  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \Theta\text{H}$  identisch sei. Diese in fünfseitigen übereinstimmend bald trüben und beim Verdampfen Hinterlassung eines unlöslichen Salz der Oxäthylbase  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  mit dem *Sinkalin* von v. Strecker (6) identisch. In wässriger oder ätherischer Lösung, in denen das Protonen-Verhältnis werde direct die Oxäthylbase es sich, weshalb Baeyer diesen untersucht habe. Bei gemässiger Oxydation durch Oxidation in Cholin bezeichneten Verbindung  $\text{N}(\text{CH}_3)_3(\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \Theta)$  in zwei- und eingliedrigen Systemen wurde durch Einwirkung Trimethylamin direct erhalten.

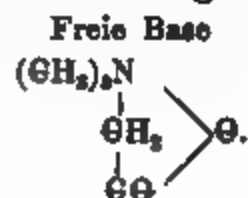
Jahresber. f. 1858, 854; f. 1865  
 Ges. 1869, 12, 167; Zeitschr. C  
 1869, 822; Bull. soc. chim. [2]  
 1, 647. — (4) Jahresber. f. 1858,  
 — (6) Jahresber. f. 1861, 797. —





ler weingeistigen Lösung in  
nen Krystallen von der Zu-  
lten. Sie giebt mit Chlor-  
rystallen sich abscheidende  
 $1Cl_3$ .

Liebreich als Oxynaurin  
haus der von Hofmann (1)  
triäthylamin und darauf fol-  
d erhaltenen Base  $C_8H_{11}NO_2$ .  
aus ihren Bildungsweisen :



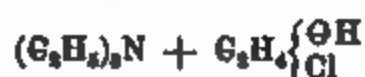
C. Scheibler (2) aus dem  
algaria) gewonnen und als  
der Rüben oder die Melasse  
e mit Salzsäure stark ange-  
amsäure versetzt. Letztere  
von sog. zweifach-wolframs.  
atz von Salzsäure und Fil-  
m Stehen das Betaïn voll-  
nan den Niederschlag mit  
nit Kalkmilch, wodurch das  
us Alkohol scheidet es sich  
len  $C_8H_{11}NO_2 + H_2O$  ab,  
id bei  $100^\circ$  1 Mol. Wasser  
gemein löslich; die bei  $25^\circ$   
3 pC. wasserfreies Betaïn.  
geruchlos, schmeckt süßlich

(2) Ber. d. deutsch. chem. Ges.  
9; Chem. Centr. 1870, 196; Bull.

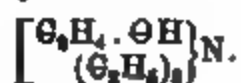
kühlend. Das *salst.* Salz schwefels. Salz sind luftbeständig, das salpeters. Salz wird in zerrieben. Das *Golddoppelsalz*  $C_8H_{11}N\Theta$  in schönen dünnen Nadeln oder in Wasser leicht, wenig in kaltem Chloride des Quecksilbers, (C) gut krystallisirende Doppelsalze es nicht angegriffen, eben so in wasserstoffsäure bei  $210^\circ$ . B in concentrirter Lösung entweder in Lauge bleiben mehrere. Goldchlorid ein schwer lösliches Salz  $C_8H_{17}N\Theta_5 \cdot HCl + AuCl_3$  dieser Base wird folgende Gleichung



Eine dem *Cholin* homologe Base erhielt Ad. Wurtz (1) durch Vertheilung und salzs. Aethylenoxyd. Man digerirt im Wasserbade und erhält beim Abdampfen *ammoniumchlorid* als farblose Masse



Es ist sehr löslich in Wasser, krystallisiert in schönen gestreiften Prismen, es krystallisiert sehr gut krystallisirende



Das *Golddoppelsalz*



(1) *Compt. rend.* LXVIII, 1484, 1869, 81, 124, 428; *Ann. Chem. Phys.* 1869, 817; *Zeitschr. Chem.* 1869, 4

ist weniger löslich, als das vorige, und scheidet sich siedendem Wasser in Form prächtiger goldgelber Krystalle aus.

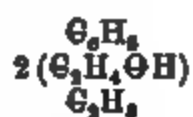
Das dem *Cholin* isomere *Oxamylammoniumoxyd* d. h. dessen Chlorid, bildet sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf salzs. Amylenoxyd, doch stets neben entsprechenden, durch Wasserentziehung entstandenen Valerylbase. Salzs. Amylenoxyd wurde im Wasserbad überschüssigem Ammoniak erhitzt, die erhaltene Flüssigkeit mit absolutem Alkohol ausgezogen, das etwas Salmiak abgeschieden hatte, starke Platinsalzlösung zugegeben und das Filtrat der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es liefs zuerst Krystallkrusten des Platindoppelsalzes der Valerylbase absitzen. Sie wurden durch öfteres Umkrystallisiren gereinigt und bildeten orangefarbene, ziemlich grofse Krystalle  $(C_5H_9.NH_2.PtCl_4)$ , löslich in Wasser und Alkohol. Das Valerylplatinchlorid ist dem Vinyltrimethylammoniumchlorid isomer. — Zuletzt scheidet sich das Oxamylplatinchlorid aus. Durch öfteres Umkrystallisiren gereinigt, bildet es orangerothe, in Wasser und Alkohol sehr lösliche Krystalle:



Setzt man zu der syrupartigen Masse von Platinsalzen, die diese Platinsalze liefert, sehr concentrirte Kalilauge, so scheidet sich eine dichte Flüssigkeit ab. Unterwirft man das Ganze der Destillation, so geht mit den Wasserdämpfen eine Base über, die von der alkalischen Flüssigkeit beim Sättigen mit Kalium trennt. Diese Base hat die Zusammensetzung  $(C_5H_{10}NH_2)$ , ist eine farblose, dicke, stark alkalische Flüssigkeit, löslich in Wasser, von ammoniakalischem Geruch, siedet gegen 160°. Sie bildet ein krystallisirtes Platindoppelsalz  $(C_5H_{12}N.OH.HCl)_2 . PtCl_4$ . — Der nicht übergehende Rückstand erstarrt beim Erkalten zu einer festen krystallinen Masse.

lasse. Sie löst sich in Aether beim Verdunsten einen dicken, ein bestimmtes Platinsalz erhaltend.

Erhitzt man im Wasserbad ein salzs. Aethylenoxyd, so erhält man eine Flüssigkeit, die in Wasser gelöst einen orangegelben Niederschlag liefert. Dieses Salz ist wenig löslich. — Erhitzt man ein Gemisch aus salzs. Aethylenoxyd mit Wasser nach dem Erkalten eine Zeitlang, fällt die wässrige Lösung mit Schwefelwasserstoff einen Niederschlag mit Platinchlorid. Die Niederschlagszusammensetzung (23,6% Platin) scheinen ein Gemenge verschiedener Niederschläge zu sein. Der Niederschlag hatte so ziemlich die Zusammensetzung  $(C_{12}H_{18}O_2N.Cl)_2.PtCl_4$ , entspr.



Erhitzt man ein Gemenge aus salzs. Aethylenoxyd (3 Mol.) mit Wasser, so erhält man eine dicke, braune bis schwarze Masse, die sie nicht vollständig und schwerer oder auch eine harzige Masse. Diese Masse mit Aether, so löst diese Masse einen Theil sich zuweilen auf. Wenn dieses Pulver in Aether gelöst wird, so liefert die ätherische Lösung eine farblose, gefärbte Krystalle, die man durch Schmelzen und aus Benzol umkrystallisieren kann. Sie schmelzen bei 183 wieder fest. In Wasser, unverändert löslich in Salzsäure, aus dem

gefällt wird. Die ätherische Lösung giebt auf <sup>Toluidin und  
seine. Aethy-  
lenoxyd.</sup> Platinchlorid das Doppelsalz  $(C_7H_7 \cdot NHC_2H_5)_2PtCl_4$  als gelben Niederschlag. Das *Vinytoluidin* fällt auch beim Erhitzen von Toluidin mit seinem Aethylenbromid auf 195 bis 205°.

Die farbte wässerige Mutterlauge, aus der mit Aether *Toluidin* ausgezogen wurde, enthält die Hydrochlorate anderer Basen, des Divinytoluénylamins und *o*-Äthyltoluénylamins:



in dem Verhältnisse. Man trennt durch fractionirte Fällung mit Platinchlorid, wobei das Platindoppelsalz der Base sich zuerst abscheidet.

Das Platindoppelsalz der sauerstoffhaltigen Base wird durch mehrmalige Zersetzung mit Schwefelwasserstoff und Fällen schön gelb erhalten, und hierauf durch Auflösen in Wasser und Ausfällen mit Schwefelwasserstoff eine grün fluorescirende Lösung des Hydrochlorats.

Die Lösung erstarrt im Vacuum zu einer krySTALLINEN Masse, die durch Auflösen in Alkohol und Fällen der concentrirten Lösung mit Aether in WÄRZCHEN  $C_{11}H_{13}NO \cdot HCl$  übergeführt wird. Sie ist löslich in Wasser; die Lösung ist braungelb und hat ein starkes Färbevermögen, verdünnter wird sie gelblich. Verdünnt bietet sie schöne grüne Reflexe. Mit Wasser behandelt, trübt sich die Lösung und scheidet eine grüne ölige Flüssigkeit aus, die sich bei geringer Berührung mit der Luft blau färbt. Läßt man den Dampf in eine Lösung des Hydrochlorats fallen, so fällt sich rothe, zu einer gelben unlöslichen Masse umgewandelte Tröpfchen aus, die sehr bromreich sind. Auch die Flüssigkeit ziemlich viel Brom ohne die Neuverlieren. Setzt man das salzsa. Salz einer mit Wasser gesättigten Atmosphäre aus, so bildet sich eine rothe, krystallinisch und gelb erstarrende

igkeit. Es absorbiert etwas über 4 At. Brom, wovon doch wieder einen Theil abgibt. Mit jodhaltigem Ium giebt es eine braune Fällung. Mit Platinchlorid sich selbst in verdünnter Lösung ein rein gelber Niederschlag des Platinsalzes  $(C_{11}H_{13}N\Theta \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ , das dem Mikroskop in Form von Krystallanhäufungen kurzen Nadeln an den Rändern erscheint. Durch Behandlung mit überschüssigem Jodwasserstoff wurde das Chlorat in das Hydrojodat  $C_{11}H_{13}N\Theta \cdot HJ$  übergeführt. Schwieriger löslich und bildet nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Wasser goldgelbe Flitter, deren Lösung nicht fluorescirt. Mit salpeters. Silberoxyd erhält man daraus ein lösliches, stark fluorescirendes Nitrat.

Das Platindoppelsalz der Divinylbase, das viel fahler ist, als das der vorigen Base, giebt beim Zersetzen mit Schwefelwasserstoff eine farblose Lösung. Das Hydrochlorat  $C_7H_5N(C_2H_5)_2 \cdot HCl$  enthält 1 Mol. Wasser, das es bei  $100^\circ$  verliert, und scheidet sich aus absolutem Alkohol in blassen oder schwach gelb gefärbten krystallinischen Massen aus. Ammoniak scheidet aus der wässrigen Lösung farblose Öeltropfen aus. Es nimmt in einer Bromphäre beinahe 6 At. Brom auf und verwandelt sich in eine rothe Flüssigkeit, die über Kalk zur rubinrothen Masse erstarrt. Die wässrige Lösung giebt mit Platinchlorid einen Niederschlag von mikroskopischen langen Nadeln. Es ist sehr schwer löslich in siedendem Wasser und scheidet sich in zarten Nadeln aus, die nach dem Trocknen fahlgelb sind und die Zusammensetzung  $(C_{12}H_{15}NCl)_2 \cdot PtCl_4$  besitzen.

Mulder (1) giebt ein Verfahren zur Darstellung von *Acetonin* aus dem sulfocarbamins. Acetonin, welches letztere am Leichtesten rein zu bekommen ist (2), wird zunächst mit Hilfe von Quecksilberchlorid

(und darauf Schwefelwasserstoff) das sulfocarbamins. Acetonin in salzs. Salz und bringt dann dieses mit überschüssigem oxals. Silber oder auch oxals. Blei zusammen; aus den kochenden absolut-alkoholischen Auszügen setzt sich oxals. Acetonin als schöne silberglänzende krystallinische Masse ab, von der schon früher gefundenen Zusammensetzung  $C_2O_2 \cdot C_9H_{20}N_2O_2 + 2H_2O$ . Versucht man, durch directe Einwirkung von Oxalsäure auf sulfocarbamins. Acetonin, das oxals. Salz darzustellen, so wird dabei das Acetonin vollkommen zersetzt.

V. Meyer (1) erhielt durch Einwirkung von Trimethylamin auf Glycerinmonochlorhydrin das salzs. Salz des *Trimethylglycerammoniums* : Trimethyl-  
glycerammonium.



Monochlorhydrin wurde mit Trimethylamin, welches durch Kälte verflüssigt war, in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbad erhitzt und dabei weisse Nadeln erhalten, die in Wasser gelöst und mit Goldchlorid versetzt wurden. Es bildete sich hauptsächlich das krystallinische Trimethylglycerammonium-Goldchlorid  $N(CH_3)_3C_3H_5(OH)_2Cl \cdot AuCl_3$ , das durch seine grössere Löslichkeit in Wasser von einem gleichzeitig gebildeten amorphen Goldsalze getrennt wurde. Es bildet kleine, orangefarbene, stark glänzende Krystalle, die auch in absolutem Alkohol ziemlich leicht löslich sind. In reinem Zustande schmilzt es bei etwa  $190^\circ$  zu einem dunkelgelben Oele; kleine Verunreinigungen bewirken, daß es schon in siedendem Wasser schmilzt. Das Trimethylglycerammoniumchlorid selbst bildet weisse, in Wasser sehr lösliche Nadeln, die bei andauerndem Kochen mit Barytwasser allmählig unter Bildung von Trimethylamin zersetzt werden.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 186; Chem. Centr. 1869, 823.

*Propylamin.*

R. D. Silva (1) stellte *Propyla* führung von Propyljodid (von J. 101 bis 102°) in Propylcyanat und cyans. Silberoxyds und Zersetzung Kalihydrat. Das erhaltene Propyl Hydrochlorat verwandelt und diese Zustände mit wasserfreiem Baryt haltene Propylamin  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$ . Nl moniakalisch riechende, sehr alkalisc keit, färbt Kupferoxydlösungen. blau und löst den Niederschlag wieder Nickel-, Kobalt- und Eisensalze. 1 und 50° (761 MM. Bar.); die D (statt 2,04) gefunden, das spec. Ge und = 0,7134 bei 21°. Es liefert  $(\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2 \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$ , das in oran bischen Prismen krystallisirt. Es is pylamin von Mendius (3) identisch tier (4) nur isomer.

*Anilin.*

H. Hübner und J. Alsberg Ueberführung von Brombenzol in An erhielten Sie aus dem Brombenzol d lisirende, bei 125° schmelzende B per (6)] neben einem zweiten Broi der Mutterlauge in sehr langen, bei den Nadeln krystallisirte und beim amidoverbindungen lieferte. — Das

(1) Compt. rend. LXIX, 473; Chem. C deutsch. chem. Ges. 1869, 559; J. pr. Che Chem. 1869, 688. — (2) Das Propylcyanat Jod erhalten werden, doch zeigte der zwische Theil annähernd die theoretische Zusammens f. 1862, 325. — (4) Jahresber. f. 1868, 64 1869, 552; Chem. Centr. 1870, 469; Bull. so (6) Jahresber. f. 1857, 450.



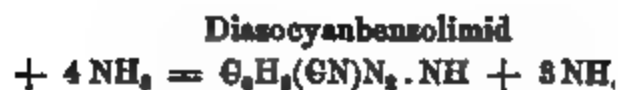
gab, mit Zinn und Salzsäure behandelt, die in schönen Octaëdern krystallisirende, bei 63 bis 64°,5 schmelzende Amidoverbindung  $C_6H_4BrNH_2$ . Diese tauschte, in alkoholischer Lösung anhaltend mit Natrium behandelt, nur sehr unvollkommen das Brom gegen Wasserstoff aus. Es liefs sich nur wenig einer ungefähr beim Siedepunkt des Anilins flüchtigen Base abscheiden, die mit Chloracetyl eine in schönen grossen Tafeln krystallisirende, bei 115 bis 116° schmelzende Acetylverbindung lieferte. Reines Acetanilid schmilzt bei 106° (vgl. Merz und Weith, Acetanilid).

W. Otto (1) berichtet über einige Derivate des <sup>Bromanilin.</sup> *Bromanilins*. Erhitzt man eine alkoholische Lösung von Bromanilin (aus gebromtem Acetanilid) mit Schwefelkohlenstoff, so bildet sich *zweifach-gebromtes Sulfocarbaniid*  $CSN_2H_2(C_6H_4Br)_2$ . Es krystallisirt aus Alkohol in langen farblosen Säulen, schmilzt bei 178° und erstarrt bei 154°. Ueber 200° beginnt es zu sublimiren. Es ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether, leichter in siedendem Alkohol. Durch Behandeln desselben mit Quecksilberoxyd liefs sich das *Dibromdiphenylcarbamid* nicht erhalten, wohl aber bildet es sich beim Erhitzen von Bromanilin mit Harnstoff auf 150 bis 170°. Das Dibromdiphenylcarbamid  $C\Theta N_2H_2(C_6H_4Br)_2$  krystallisirt in kleinen regelmässigen Prismen, die in kaltem Alkohol und Aether fast unlöslich sind, und selbst von siedendem Alkohol nur schwer gelöst werden. Auf 220 bis 225° erhitzt beginnt es ohne vorheriges Schmelzen zu sublimiren. Bei Zusatz von Brom zu einer alkoholischen Lösung von Sulfocarbaniid schied sich der Schwefel ab und es bildete sich *Dibromdiphenylcarbamid*, das in kleinen Nadeln krystallisirte, die bei 215° zu sublimiren beginnen. — Das *Tetrabromdiphenylcarbamid*  $C\Theta N_2H_2(C_6H_3Br_2)_2$  erhält man durch Er-

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 408; Zeitschr. Chem. 1869, 698; Bull. soc. chim. [2] XIII, 167.



## Organische Basen.



ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, woraus es in langen schwefelgelben Nadeln krystallisiert. Es schmilzt bei 57° und verpflucht sich bei 100°.

Das Salz liefert bei der Destillation Benzolnitril (1)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$  in Nadeln. (Vgl. diesen Bericht.) Die Lösung von salpeters. Diazocyanbenzolimid in Jodwasserstoffsäure Jodbenzolimid  $\text{H}_5(\text{CN})\text{J}$  in weissen, bei 41° schmelzenden, riecht bittermandelölartig, ist unlöslich in Weingeist und in Aether. Bei der Destillation von Di- und Tribenzolnitril (2) neben Ammoniakgas im Destillat (Schmelzpunkt 52°) und Toluylen (Schmelzpunkt 101°) mehrere stickstoffhaltige krystalline Substanzen. Aus dem Rückstand liess sich bei 260 bis 270° isoliren, aus Salzsäure vermischten Auszug durch fraktionirte Säulen (Schmelzpunkt 101°)  $(\text{C}_7\text{H}_7)_4\text{NCl}$ , und aus der Lösung ein ölartiges, in Weingeist ziemlich unlösliches, von der Zusammensetzung  $(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ .

Bei der Erhitze erhielt bei dem Erhitzen von 100 bis 290° im Destillat hauptsächlich Benzylchlorid, im harzigen Rückstand Jodbenzol. In analoger Weise verhielt sich jodwasserstoffs. und jodwasserstoffs. Salz.

(1) 1858, 275. — (2) Ann. Chem. Pharm. [2] XIII, 65. — (3) Ann. Chem.

n salpeters. Tribenzylamin fä  
setzung an und vollendet sic  
at sind außer Wasser Toluol  
adelöl enthalten. Der ölige R  
reinem Bibenzylamin. Bei  
tritten weingeistigen Lösung  
Volum käuflicher roher Salpe  
idelöl über und der Anfange  
h einiger Zeit zu *Nitrosobiben*



Dieselbe Verbindung läßt  
salpeters. Bibenzylamin dar  
action hierbei stürmisch. Das  
lisirt in quadratischen Tafeln,  
gefärbt sind. Es schmilzt b  
asser, leicht in Weingeist od  
ren keine Verbindungen ein  
weingeistiger Kalilauge selb  
geht wieder in Bibenzylamin  
status nascendi, durch Erhitze  
r auch in weingeistiger oder ä  
m wird es in Gemenge von  
ntem Bibenzylamin verwand  
re ist in der Wärme ohne  
wickelt beim Erhitzen rothe D  
n nach Bittermandelöl auf.

Durch Erhitzen von *Monoc*  
itigem Ammoniak in verschlo  
ad erhielt E. Berlin (1), nel  
gechlorten Benzylaminen. I  
ingeist durch Destillation en  
e Rückstand mit Weingeist

(1) Ann. Chem. Pharm. CLI, 137;

ist *salzs. gechlortes Bibenzylamin*  $(C_7H_5Cl)_2NH$ . Gechlortes Benzylamin.  
 in Mutterlauge aber *salzs. gechlortes Triben-*  
 $Cl)_3N \cdot HCl + 2H_2O$  in grossen wasserhellen  
 anschofs. Es schmilzt bei 170 bis 175°, ist  
 ht löslich, ziemlich leicht in Weingeist. Das  
 verliert es über Schwefelsäure; bei 100°  
 lig zersetzt. Die freie Base bildet rhom-  
 3 bis 89° schmelzende Prismen. Bei der  
 it Wasser und Brom zerlegt sie sich nach  
 :

Bromwasserstoffs. ge-      Gechlortes  
chlortes Bibenzylamin      Bittermandelöl

$$2 + Br_2 = (C_7H_5Cl)_2NH \cdot HBr + C_7H_5ClO + HBr.$$

en Wasserdämpfen überdestillirende gechlorte  
 ist eine farblose, nach bitteren Mandeln rie-  
 keit, deren Dämpfe die Schleimhäute heftig  
 siedet bei 210 bis 220°. Mit saurem schwe-  
 bildet es perlmutterglänzende Krystallblätt-  
 Luft geht es rasch in bei 236° schmelzende  
 re über.

*orte Bibenzylamin*  $(C_7H_5Cl)_2NH$  wurde in  
 nen Modificationen erhalten, welche sämt-  
 gelblich gefärbte, in Wasser nicht lösliche,  
 nd Aether leicht lösliche Flüssigkeiten sind.  
 en sich hauptsächlich durch die *Schmelzpunkte*

ylamin	$\alpha$ -Modif.	$\beta$ -Modif.	$\gamma$ -Modif.	$\delta$ -Modif.
ure	268-269°	225-228°	218-220°	221-222°
ure	288-290°	224°	210-212°	198-199°
ure	—	218°	187°	216-218°
	—	204-205°	198°	177-179°

Gechlorte  
Benzylamin: e.

Die Salze sind sämmtlich farblose Nadeln oder Blättchen, in Wasser und Weingeist mehr oder weniger löslich.

Das *gechlorte Benzylamin*  $C_7H_6Cl \cdot NH_2$  wurde nach der Behandlung des Gemenges der Basen mit Brom und Wasser und dem Auskrystallisiren des bromwasserstoffs. Bibenzylamins aus der Mutterlauge durch Kalihydrat abgeschieden und durch Destillation für sich erhalten. Es ist eine in Wasser unlösliche, in Weingeist und Aether leicht lösliche Flüssigkeit. Ihr salzs. Salz bildet kleine weisse, in Wasser und in Weingeist leicht lösliche Nadeln, die bei  $197^\circ$  schmelzen. Platinchlorid giebt damit einen gelben, in mikroskopischen rhombischen Blättchen krystallisirten Niederschlag  $2(C_7H_6ClNH_2 \cdot HCl) + PtCl_4$ .

Diazophenol.

R. Schmitt und L. Glutz (1) haben aus *Ortho-* und *Metadiazophenol* (2) durch Kochen mit einer Lösung von schwefligs. Natron Verbindungen dargestellt, welche gerade die Elemente beider Körper vereinigt enthalten. Besser als das Natronsalz krystallisiren die Kalisalze, welche auf Zusatz von Chlorkalium aus der Lösung sich abscheiden. Aus dem *Metadiazophenol* erhält man kleine goldgelbe Schüppchen  $C_6H_4(\Theta H)N_2S\Theta_3K + H_2\Theta$ ; das *Orthodiazophenol* liefert hellgelb gefärbte Nadeln, ohne Krystallwasser. Diazosalicylsäure und Diazotoluol zeigen ein analoges Verhalten, eben so *Dichlorazophenol*. Letzteres läßt sich leicht aus phenolsulfos. Natron (welche Modification?) durch Auflösen in mit 4 Vol. Wasser verdünnter Salpetersäure von 1,35 spec. Gew. bei  $40$  bis  $50^\circ$  darstellen, wobei das Natronsalz der Nitrophenolsulfosäure erhalten wird. Chlorgas scheidet beim Einleiten in die wässrige Lösung des Salzes Schwefelsäure ab und es entsteht Nitrodichlorphenol (3). Es wird sehr leicht durch Zinn und Salzsäure

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 51; Zeitschr. Chem. 1869, 266; Chem. Centr. 1869, 211; Bull. soc. chim. [2] XII, 299. —

(2) Jahresber. f. 1868, 741. — (3) Jahresber. f. 1868, 457.

reducirt und concentrirte Salzsäure scheidet dann salzs. Amidodichlorphenol ab. In wässriger sowohl, als in alkoholischer Lösung verwandelt sich dieses Salz durch Behandlung mit salpetriger Säure in ein gelbbraunes Pulver der *Diazo-Verbindung*  $C_6H_3Cl_2ON_2$ , welches sich aus Weingeist umkrystallisiren läßt.

Nach der Mittheilung von G. A. Schmidt (1) entsteht bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf *Mono-nitroazoxybenzol*, neben Amidoazobenzol, noch das schwerlösliche *Amidoazoxybenzol*. 1 Th. Nitroazoxybenzol wird mit 10 Th. starkem Weingeist gekocht und allmählig eine concentrirte Lösung von Schwefelammonium zugesetzt, bis Alles gelöst ist. Nachdem der Weingeist größtentheils abdestillirt ist, scheidet Wasser ein Gemenge von Amidoazobenzol und Amidoazoxybenzol ab, welche als salzs. Salze durch verdünnten Weingeist sich trennen lassen. Das salzs. Amidoazobenzol ist darin schwer löslich, das salzs. Amidoazoxybenzol löst sich viel leichter. Ersteres wird nach der Behandlung mit verdünntem Weingeist aus verdünnter wässriger Salzsäure umkrystallisirt und in violettblauen metallisch glänzenden Blättchen krystallisirt erhalten. Das durch Ammoniak daraus abgeschiedene *Amidoazobenzol*  $C_{12}H_{11}N_3$  zeigte die Zusammensetzung und Eigenschaften des von Martius und Griefs (2) untersuchten *Amidodiphenylimids*, nur ist der Schmelzpunkt  $127^{\circ},4$  (statt  $130^{\circ}$ ).

Das salzs. Amidoazoxybenzol wurde in rosenrothen Blättern erhalten, die durch Krystallisation nicht farblos wurden; mit Salzsäure und Zinn nicht länger als bis zur Entfärbung geschüttelt, wurde es in silberweißen Blättchen von der Zusammensetzung  $C_{12}H_9(NH_2)N_2O \cdot HCl$  erhalten. Die daraus abgeschiedene Base  $C_{12}H_9(NH_2)N_2O$  bildete große rhombische Krystalltafeln von bläsgelber Farbe, die bei  $138^{\circ},5$  schmelzen. In stärkerer Hitze destillirt ein braunes Oel, worin Anilin und Amidoazobenzol nachweis-

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 417; Bull. soc. chim. [2] XIII, 162. —

(2) Jahresber. f. 1865, 417.

bar sind. In kaltem Wasser ist löslich in kochendem Wasser, Aether. Die farblosen Salze namentlich das schwefelsaure. Wasser und in Weingeist so  $2(C_{12}H_9(NH_2)N_2O \cdot HCl)PtCl_4$ . strohgelben krystallinischen Nie

G. A. Schmidt (1) stellt Benzol  $C_{12}H_7(NO_2)_2N_2O$  durch in einer Mischung von 2 Th. S ( $d = 1,50$ ) und 1 Th. Schwefelsäure worauf die Lösung sofort in Wasser Niederschlag wurde mit Wasser mit Aether ausgezogen. Der gelbe Rückstand läßt sich am von 1,38 spec. Gewicht umkry gelben, Schwefelblumen ähnlich nadeln erhalten wird. Er schmilzt bei stärkerem Erhitzen. Er ist schwer, leicht in Benzol löslich

Schwefelammonium wirkt auf. ter ein, Zinn und Salzsäure reducirt nylendiamin. Letztere entsteht durch weitere Einwirkung von Schwefelher von G. A. Schmidt (2) besteht, wie schon Alexejeff bemerkt

Es ist auffallend, daß Amidazobenzol stets nahezu in den erhalten wurden, so daß folgende werden kann :



(1) Zeitschr. Chem. 1869, 421; J.

(2) Jahresber. f. 1861, 504.



jetzt zwei *isomere Toluidine*, nämlich <sup>Toluidine.</sup> mann und Muspratt(1) dargestellte Toluidin bezeichnete, und die flüssige, (2) *Pseudotoluidin* genannte Base. Da drei isomere Toluolderivate von jeder Art es sehr wahrscheinlich, daß noch eine darstellbar sein würde. In der Versuche von Beilstein und Kuhlmann kennen gelehrt. In Betreff der Benzolderivate mit zwei Seitenketten ähnlich, dieselben als *Ortho*-, *Para*- und *Meta*- bezeichnen; doch ist weniger Uebereinstimmung, welche Stellung der Seitenketten zukommt. Bezeichnet man nach Couper's dasjenige der sechs ringförmigen Kohlenstoffatome des Benzolkerns, an welcher Seitenkette angelagert ist, mit 1, die benachbarten Kohlenstoffatome mit 2, die wieder benachbarten Atome mit 3, und das letzte halten wir für die drei Isomeren mit der Bezeichnung (1, 2); (1, 3) und (1, 4). gewöhnlich die Bezeichnung *Meta*-, für die zweite *Para*- gebraucht.

Es ist hiernach das längst bekannte feste Toluol, insofern es durch Reduction des Nitrotoluols entsteht, und im Falle das damit Nitrotoluol (4) in Toluidin übergeführt wird, nur durch Entfernung der leichter löslichen isomeren Toluidine, oder durch

Ann. Chem. Pharm. LIV, 1. — (2) Jahresber. f. 1868, 744. —  
in Zeitschr. Chem. 1869, 523; Chem. Centr.  
m. [2] XII, 388; ausführl. Ann. Chem. Pharm.  
Jahresber. f. 1868, 425; f. 1864, 425; f. 1865,

5,

adi  
lbe  
hon  
L.  
1,99  
— 1  
ie  
erni  
s. d  
tch  
d  
rmi,  
nze  
e I  
idet  
i 14  
ste  
vor  
s. S  
izol  
C.)  
17  
hwa  
Tro  
öali  
Th.  
n t  
'ass  
si 2  
k  
i 2:

. 18

**Metatoluidin** von Rosenstiehl entsteht nach <sup>Toluidine.</sup>

und Kuhlberg aus der durch Nitriren des kühlen flüssigen Modification des Nitrotoluols, als *Metanitrotoluol* (vgl. S. 398) bezeichnen, und darnach den Namen *Metatoluidin*. Sie theilen die Beobachtungen mit. Es siedet bei 197°, hat Dichte = 0,998 bei 25°,5 und 1,003 bei 20°,2.

*schwefels. Salz* bildet wasserfreie kleine Krystalle, welche an der Luft bald violett bis grün färben. In Weingeist (89 pC.) lösen bei 16°,5 23,5 Th.; in Wasser lösen bei 19°,2 10 Th. Salz. Das *salzs.*

*HCl + H<sub>2</sub>O* bildet weisse Krystallschuppen, welche kaum löslich, in reinem Aether. Weingeist reichlich. Das *oxals. Salz* bildet kleine farblose Krystalle; 100 Th. Wasser lösen bei 21° 2,38 Th. In Weingeist (84 pC.) lösen bei 21° 2,68 Th.; in Aether lösen bei 21° 0,65 Th. Salz. Das aus der Oxidation dargestellte *Acettoluid* bildet lange farblose Nadeln, die bei 107° schmelzen. Es siedet bei 296°. In Wasser lösen bei 19° 8,5 Th.

Das mit obigem Metatoluidin ist, nach Beilstein angegeben, das aus *Paramidotoluylsäure* (die aus Paratoluidin (1) durch Reduction entsteht) durch Dehydratation mit Natronkalk erhaltene Toluidin, insofern es die Eigenschaften zeigt, und ein Acettoluid von gleichen Eigenschaften wie ersteres giebt.

Beilstein (2) hat ebenfalls eine flüssige Modification des Toluidins erhalten, welche Er für identisch mit Metatoluidin hält. Er behandelte *Monobromtoluol* (mit conc. Salpetersäure umsetzend) mit concentrirter gut gekühlter Salpetersäure, worin es sich zuerst löst, nach kurzer Zeit

Ber. f. 1866, 859. — (2) Compt. rend. LXVIII, 824; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 219, 559; Zeitschr. f. Chem. 9, 686; Chem. Centr. 1869, 744, 755; Bull. soc. chim.

## Organisc

sich abscheid  
las so darge  
\_bittermandels  
ruck bei 130°  
wird hieraus  
ung mit Natri

ichzeitig dam  
(1) fast genau  
luidins dargese  
en, während i  
brauchen. H  
das flüssige  
toluol (?), w  
om entsteht, s  
bis 256° siedend  
. Durch Des  
romtoluidin in  
hen erhalten,  
s kocht bei 2  
Das *schwefels*  
sen schönen l  
eideglänzende

Das *salzs.*  
schneeweissen  
igeres Schütt  
eingeist entzie  
, das als wa  
Wallach la  
oluidin homog  
durch Behand

Chem. 1869, 138  
m. Centr. 1869,  
Pharm. CLIV, 3

Sie das Acettoluid daraus dar, und beobachteten dabei den <sup>Toluidine.</sup> Schmelzpunkt 105 bis 106°, wonach diese Verbindung identisch mit dem Metacettoluid von Beilstein und Kuhlberg (s. S. 677) erscheint.

Auch Rosenstiehl und Nikiforoff (1) haben das Toluidin nach den Angaben von Körner aus starrem Bromtoluol und nach der Vorschrift von Hübner und Wallach aus flüssigem Bromtoluol dargestellt. Ersteres fanden sie genau in den Eigenschaften mit dem Pseudotoluidin übereinstimmend, namentlich auch die Salze beider Basen von gleichem Wassergehalt, derselben Krystallform (soweit diese bestimmbar war) und derselben Löslichkeit. Dagegen geben Sie an, aus dem flüssigen Bromtoluol [welches Sie als ein Gemenge von festem Bromtoluol (Parabromtoluol) und einer flüssigen Modification betrachten] nach dem Verfahren von Hübner und Wallach ein *Gemenge* von festem Toluidin (Paratoluidin) und Pseudotoluidin erhalten zu haben und zwar beide in dem Verhältniß von ungefähr 1 : 3,3. Diese Angabe steht im Widerspruch mit den von Hübner und Wallach erhaltenen Resultaten. Körner sowohl, als auch Rosenstiehl, haben die Beziehungen des Pseudotoluidins zu anderen Benzolderivaten zu ermitteln gesucht. Körner stellte daraus zunächst nach dem Verfahren von Griess Diazotoluol-Schwefelsäure dar und daraus durch Behandlung mit Jodwasserstoff *Monojodtoluol*, in Gestalt eines farblosen Oels, welches bei der Behandlung mit chroms. Kali und Schwefelsäure nur schwierig angegriffen wurde, dabei aber eine *Jodbenzoësäure* lieferte, deren Schmelzpunkt 172,5° auf die *Orthoreihe* hinweist. Diese Säure gab ferner beim Schmelzen mit Kalihydrat die ebenfalls der *Orthoreihe* angehörige *Oxybenzoësäure*. Körner schließt hieraus, daß auch das Pseudotoluidin der *Orthoreihe* angehöre.

(1) Compt. rend. LXIX, 469.

Zu ganz abweichenden Resultaten gelangte Rosenstiehl (1) durch seine Versuche, indem Er aus ihnen den Schlufs zieht, dafs das feste Toluidin der Amidobenzoësäure (Orthoreihe) entspreche, das Pseudotoluidin aber der Amidodracylsäure und der Anthranilsäure (also gleichzeitig der Para- und Metareihe). Rosenstiehl behandelte Amidobenzoësäure mit 10 Th. concentrirter Jodwasserstoffsäure von 2,0 spec. Gew. bei 180 bis 200°, wobei folgende Reaction stattfinden soll :



Es entstand hierbei *reines Toluidin* (feste Modification). Dagegen lieferte die Amidodracylsäure bei gleicher Behandlung Pseudotoluidin, jedoch neben Anilin, dessen Bildung Folge einer secundären Reaction sein soll. In gleicher Weise gab die Anthranilsäure neben Pseudotoluidin Anilin (neben Kohlensäure und Sumpfgas). Rosenstiehl stützt sich in Betreff der Identität der Toluidine aus Anthranilsäure und Amidodracylsäure nur auf ihre Farbenreactionen. Wäre es wirklich der Fall, dafs man aus beiden Amidosäuren dieselbe Base erhielte, so würde die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure zur Ermittlung der relativen Stellung der Seitenketten am Benzolring überhaupt nicht gebraucht werden können. In derselben Abhandlung befinden sich zwei entschieden unrichtige Angaben, 1) dafs nämlich das feste Nitrotoluol (Paranitrotoluol) durch Salpetersäure fast nicht zu oxydiren sei, während es bekanntlich leichter als die anderen Modificationen dadurch oxydirt wird; 2) dafs die flüssige Modification des Nitrotoluols (Orthonitrotoluol) bei der Behandlung mit Salpetersäure Nitrodracylsäure (Paranitrobenzoësäure) liefere.

(1) Compt. rend. LXIX, 53.

Indem Rosenstiehl in einer folgenden Mittheilung (1) <sup>Toluidine.</sup> diese Irrthümer anerkennt, bemerkt Er zugleich, daß die von Körner bewirkte Umwandlung des Pseudotoluidins in Säuren der Orthoreihe keineswegs beweise, daß auch die Base derselben Reihe angehöre, insofern die Constitution der Diazotoluol-Verbindungen noch zweifelhaft sei. Im Falle man in den Diazoverbindungen 2 At. Wasserstoff des Benzolkerns durch 2 At. Stickstoff vertreten annehme, so könne bei darauf folgender Einwirkung von Jodwasserstoff das Jodatome an eine andere Stelle treten, als an die, welche der Stickstoff vorher eingenommen hatte.

Auch über *Monochlortoluidin* liegen mehrere Mittheilungen vor. Wroblevsky (2) leitete durch in Wasser vertheiltes Acettoluid (vermuthlich von der Paramodification) Chlorgas; das entstandene Chloracettoluid wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und in großen blätterigen, bei 99° schmelzenden Krystallen erhalten. Das durch alkoholische Kalilauge daraus abgeschiedene *Chlortoluidin*  $C_7H_8ClN$  ist eine farblose, bei 222° unzersetzt siedende Flüssigkeit von 1,151 spec. Gew. bei 20°. Im Geruch gleicht es dem Toluidin; es ist in Wasser fast gar nicht löslich, leicht in Weingeist. Von seinen gut krystallisirbaren Salzen ist erwähnt: das *salpeters. Salz*, glänzende gelbe prismatische Krystalle, bei 189° unter Zersetzung schmelzend. 100 Th. Wasser lösen bei 19° 2,593 Th. Das *salzs. Salz* krystallisirt in großen perlmutterglänzenden vierseitigen Prismen, die über 200° unzersetzt sublimiren. Es ist in Wasser wenig löslich. Das *zweifach-oxals. Salz* bildet lange weiße Nadeln, das *zwei-* <sup>Chlor-  
toluidine.</sup>

(1) Compt. rend. LXIX, 762; Zeitschr. Chem. 1869, 471, 639, 701; Chem. Centr. 1869, 741, 747, 753, 757; Bull. soc. chim. [2] XI, 385. —

(2) Zeitschr. Chem. 1869, 322; Chem. Centr. 1869, 778; Bull. soc. chim. [2] XII, 385; Journ. d. russ. chem. Ges. 1869, 145, 146.

Chlor-  
toluidine. *fach-schwefels. Salz* grob, in Wasser unlöslich.

Einer späteren Mittheilung entnehmen wir Folgendes. Reine *α-Modification*?) wurde allmählig mit spec. Gew. versetzt und durch 26 Portionen des Nitroproducts erhalten, die andere bei 253° kochte. Erstes ein spec. Gew. von 1,307, letztes 1,326 bei 18°. Beide erstarrten nicht.

Das *α-Chlortoluidin*, aus erstem und Salzsäure reducirt, ist eine farblose flüchtige Flüssigkeit, von Toluol scheidet bei 238°, spec. Gew. = 1,1 ist es fast unlöslich. Das *salpet.* Salz zerfällt bei 179°. 100 Th. Wasser lösen 1 Th. Das *salzs. Salz*  $C_7H_7ClN \cdot HCl$  ist sehr leicht löslich, sublimirbar.

Durch Reduction des *β-Chlortoluidins* zunächst als ein Oel erhalten. Nach dem Abpressen aus verdünntem Weingeist bildet es zehrende farblose Blätter. Es schmilzt bei 241°. Es löst sich kaum in Wasser, hat keinen Geruch. Das *salzs. Salz* wird aus zehrenden wasserfreien Blättern erhalten, ist weniger in Wasser löslich als die *α-Modification*. Das *salpeters. Salz* bildet glänzenden Tafeln, die bei 169° unzersetzt schmelzen. 100 Th. Wasser lösen bei 15° 1 Th.

L. Henry und B. Radziszewski

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 683. — (2) 1869, 308; Zeitschr. Chem. 1869, 542; Compt. rend. soc. chim. [2] XIII, 64, 361.



chemischen Gesellschaft folgende vorläufige Mit-

Chlor-  
toluidine.

Die durch Behandlung des Parachlortoluols mit Salpetersäure erhaltene Nitroverbindung wurde in und Salzsäure reducirt, die durch Aetsnatron dene Base im Wasserstoffstrom destillirt und hier- Gestalt eines farblosen Oels erhalten. Die als *toluidin*  $C_7H_6ClN$  bezeichnete Base hat bei  $18^\circ$

Gew. = 1,175, siedet unzersetzt bei  $236^\circ$ . Sie nlich wie Toluidin und färbt sich an der Luft Das *Sulfat* ist in Wasser sehr wenig löslich, das det dünne weisse Blättchen, die sich beim Erwär- n rosa färben.

ige Monate darauf theilten Henry und Radzi- (1) wieder mit, daß ihre frühere Angabe einen nthalte, indem das Parachlortoluidin nicht ein Oel, in fester, harter und spröder Körper sei, der bei elze und bei  $243^\circ$  siede. Offenbar ist letztere dem  $\beta$ -Chlortoluidin von Wroblevsky identisch rüher beschriebene öartige Flüssigkeit wird wohl ge der starren und einer oder mehrerer flüssigen onen gewesen sein.

Nachtheile der jetzt so häufigen übereilten Mit- treten in obigen Fällen besonders hervor.

besondere Modification des Chlortoluidins be- Beilstein und Kuhlberg (2). Reducirt man d (welche Modification?) mit Zinn und Salzsäure, die Lösung direct der Destillation mit Aetzkalk icirt das übergegangene Toluidin, so bleibt eine nge eines höher (bei  $241^\circ$ ) siedenden Oels, das lte erstarrt. Gereinigt bildet es farblose Krystall- die bei  $29,5^\circ$  schmelzen. Das *sals.* *Sals* .HCl der Basen wird in dünnen weissen, in

. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 599. — (2) In der S. 675 Abhandlung (Ann. Chem. Pharm. CLVI, 81).



ist es unlöslich, in Weingeist leicht löslich. Das *salpeters.* *Salz*  $C_7H_8BrN \cdot NH\Theta_3$  krystallisirt in grossen gelben Blättern. 100 Th. Wasser lösen bei  $19^\circ$  2,48 Th. desselben. Es schmilzt bei  $182^\circ$  unter Zersetzung. Das *salzs.* *Salz*  $C_7H_8BrN \cdot HCl$  bildet weisse perlmutterglänzende Prismen. Es schmilzt unter Zersetzung bei  $221^\circ$ . Das *oxals.* *Salz*  $C_7H_8BrN \cdot C_2H_2\Theta_4$  ist in Wasser wenig löslich und krystallisirt in grossen Nadeln. Das in Wasser sehr leicht lösliche *schwefels.* *Salz*  $C_7H_8BrN \cdot S\Theta_4H_2 + H_2\Theta$  bildet büschelförmige Krystallnadeln von blafs rosenrother Färbung.

Leitet man in die wässrige Lösung von salzs. Toluidin, oder in die weingeistige Lösung der freien Base mittelst eines Luftstroms Bromdämpfe, so erhält man einen Niederschlag, der ein Gemenge von Monobromtoluidin (?) und Dibromtoluidin ist. Wenn man nur 1 At. Brom auf 1 Mol. Toluidin anwendet, entsteht vorzugsweise Monobromtoluidin. Filtrirt man von dem Niederschlag ab (im Falle man weingeistige Lösung anwandte muß man erst Wasser zusetzen) und verdampft die saure Lösung, zieht den Rückstand mit kaltem Wasser aus und versetzt die Lösung mit Ammoniak, so fällt nur *Monobromtoluidin* nieder, während das unveränderte Toluidin in Lösung bleibt und erst durch Natron gefällt wird (?). Das so dargestellte Monobromtoluidin zeigte sich mit dem aus Acettoluid dargestellten identisch. Durch Verwandlung desselben in die schwefels. Diazoverbindung und darauf folgende Behandlung mit Weingeist erhielt Wroblevsky (1) bei  $182^\circ$  siedendes *Orthobromtoluol*, welches mit Chromsäure oxydirt bei  $153^\circ$  schmelzende Orthobrombenzoësäure lieferte. Das beim Einleiten von Bromdampf in die wässrige Lösung von salzs. Toluidin niederfallende Dibromtoluidin  $C_7H_7Br_2N$  wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben, und in farblosen, seidenglänzenden langen Nadeln erhalten. Ihr Schmelzpunkt

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 322.

73°. Es löst sich nicht in Wasser und in Aether. Es verbindet sich leicht kaum noch weiter darauf ein.

J. Malyscheff (1) verglich erhaltenen beiden isomeren Toluidinsulfonsäuren krystallisirende Säure nennt  $\alpha$  in rhombischen Tafeln krystallisirende Toluidinsulfosäure gehaltene Säure. In ihrer Darstellung wird 1 Th. der Nordhäuser Schwefelsäure mit 1 Th. Toluidin erhitzt, erfolgt Verkohlungs, bei 100° C. Bildung von schwefels. Toluidin. Bei 150° C. Temperatur erhält man eine Masse, die nach dem Erkalten und Abpressen eine schwarze krystallinische Masse bildet. In kochendem Wasser unter Zugabe von Soda krystallisirt wird. Die so erhaltenen Tafeln trennt man zuerst von der Mutterlauge, die feinen Nadeln der  $\alpha$ -Säure leichten zu zerbröckeln, als die Tafeln zerbröckeln. Die getrennten Säuren werden nun durch Umkrystallisiren völlig gereinigt; die  $\alpha$ -Säure ist die  $\beta$ -Säure.

Die  $\alpha$ -Toluidinsulfosäure  $C_7H_7NSO_3$  krystallisirt durch Thierkohle nicht völlig rein, sondern stets hellgelbe Nadeln, die krystallwasser enthalten. Beim Fällungsgelösen gelingt es jedoch, sie zu reinigen. Das Barytsalz  $5C_7H_7NSO_3Ba$  krystallisirt in kochendem, etwas weniger in kaltem Wasser. Beim Erkalten in glänzendes Krystallwasser. Die  $\alpha$ -Säure das Krystallwasser nicht abgeben. Das Silber Salz  $C_7H_7NSO_3Ag$  (nach Sell) bildet

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 212; Journ. Chim. Ind. [2] XIII, 178. — (

ammoniakalischen Lösung der Säure mit salpeters. Toluidinsulfosäure.  
; es scheidet in farblosen glänzenden Blättchen  
*Kaliumsalz*  $C_7H_7NSO_3K + \frac{1}{2}H_2O$  ist sehr löslich  
in Wasser und Weingeist, etwas weniger in  
Alkohol, krystallisirt in Nadeln oder verlängerten sechs-  
seckigen Tafeln.

$\beta$ -Toluidinsulfosäure  $C_7H_7NSO_3 + H_2O$  bildet  
in größerer Quantität, als die  $\alpha$ -Säure. Sie ist  
schwerlich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in kochen-  
destem Wasser, krystallisirt in großen, glänzenden, rhombischen  
Blättchen, die durch Thierkohle farblos erhalten werden.  
Die Lösungen sind leicht löslich in Wasser, die Lösungen zer-  
fallen beim Eindampfen im Wasserbad etwas und  
werden dabei roth. Setzt man zu einer ammoniakali-  
schen Lösung der  $\beta$ -Säure salpeters. Silberoxyd und er-  
fährt sich die Flüssigkeit unter Bildung eines Sil-

violettroth. Das *Kaliumsalz*  $C_7H_7NSO_3K$ , durch  
Zersetzung mit kohlens. Kali und Aufnehmen in  
Alkohol erhalten, scheidet sich in glänzenden  
Blättchen aus. Es ist leicht löslich in Wasser,  
krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in glänzenden,  
einfachen, sechsseitigen Prismen. Das analog erhal-  
tene *Baryumsalz*  $C_7H_7NSO_3Ba + \frac{1}{2}H_2O$  scheidet sich in glän-  
zenden Blättchen aus, sehr leicht löslich in Wasser, unlös-  
lich in Alkohol. Das *Ammoniumsalz* erhält man durch

Verdunsten der ammoniakalischen Lösung der  
farblosen Blättchen. Das *Bleisalz*  $C_7H_7NSO_3Pb$

erhält man durch Sättigen einer kochenden Lösung der Säure  
mit Blei, Filtriren, Einengen und Versetzen mit  
Alkohol, der einen gelatinösen Niederschlag erhält, der sich  
in Wasser auflöst, in der Flüssigkeit auf dem Wasserbad  
krystallinisches Pulver verwandelt. Es ist leicht  
in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Rich (1) stellte durch Einwirkung von Toluyl- Toluyl-  
diamin.

Ann. chem. LXVIII, 1868; Zeitschr. Chem. 1869, 512; J. pr.  
381.

diamin auf Essigsäure-Anhydrid, wobei die Masse unter Wärmeentwicklung schmolz und beim Erkalten erstarrte, das *Acetotoluyldiamin*  $C_7H_6(NHC_2H_3O)_2$  dar. Es krystallisiert aus der Lösung in kochendem Wasser in feinen weissen Nadeln. Durch Erhitzen mit überschüssigem Anhydrid auf  $200^\circ$  wird es nicht verändert. Aus der wässrigen Lösung scheidet Brom feine weisse Nadeln ab:  $C_7H_5Br(NH.C_2H_3O)_2$ . Wird dieser Körper mit überschüssiger Kalilauge auf  $120^\circ$  erhitzt, so entzieht diese 1 At. Acetyl und man erhält (1)  $C_7H_5Br(NH_2)(NH.C_2H_3O)$  in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisiert, die schon unter  $100^\circ$  schmelzen und in heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind. Durch stärkere Einwirkung der Kalilauge erhält man endlich einen, letzterem sehr ähnlichen Körper, der aber in seiner Zusammensetzung sich dem *Monobromtoluyldiamin*  $C_7H_5Br(NH_2)_2$  nähert.

A. W. Hofmann und C. A. Martius (2) haben aus käuflichem Anilinöl ein *Xylidin*  $C_8H_{11}N$  durch fractionirte Destillation dargestellt, das bei  $212^\circ$  constant siedete. Nach der Mittheilung von A. W. Hofmann (3) giebt dasselbe weder für sich, noch mit Toluidin gemischt, bei der Oxydation Farbstoffe. Mischt man es aber mit reinem Anilin, so liefert es, auf die gewöhnliche Weise behandelt, einen dem *Rosanilin* ähnlichen Farbstoff.

Durch Nitriren von synthetisch dargestelltem Aethylbenzol und darauf folgende Reduction wurde ein *Xylidin* erhalten, welches ebenfalls bei  $212^\circ$  kochte. Es ist aber verschieden von obigem Xylidin; sein Geruch erinnert an den des Anilins aus Indigo, seine Salze sind löslicher als

(1) Formel aus dem gefundenen Bromgehalt abgeleitet. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 411; Chem. Centr. 1869, 693; Zeitschr. Chem. 1869, 693; J. pr. Chem. CVII, 456; Bull. soc. chim. [3] XIII, 270. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 378; Zeitschr. Chem. 1869, 633; J. pr. Chem. CVII, 455; Chem. Centr. 1869, 693; Bull. soc. chim. [2] XIII, 95.

letztere, und es liefert weder für sich, noch mit Toluidin oder Anilin gemischt, bei der Oxydation Farbstoffe.

Das *Cumidin*  $C_9H_{13}N$ , aus Cuminsäure bereitet, gab weder für sich, noch mit Anilin zusammen oxydirt einen rothen Farbstoff.

N. Tawildarow (1) hat das Isoxylol des Steinkohlen-<sup>Xylidin.</sup>theers (durch längeres Kochen mit verdünnter Salpetersäure gereinigt) nitriert, und durch Zinn und Salzsäure hierauf reducirt. Das durch Kalilauge abgeschiedene Xylidin wurde als farblose Flüssigkeit von 0,985 spec. Gew. bei  $18^{\circ},5$  erhalten. Es siedet bei  $216^{\circ}$ . Von dem gut krystallisirten oxals. Salz lösen 100 Th. Wasser bei  $21^{\circ},5$  3,846 Th.

Bei der Destillation des rohen Xylidins ging bei 235 bis  $245^{\circ}$  ein fester, bei  $89^{\circ}$  schmelzender Körper über, welcher mit Salzsäure eine Verbindung von der Formel  $(C_8H_8Cl)_3N \cdot HCl$  gab.

B. Genz (2) hat durch Erhitzen von Eisessig mit *Xylidin* (aus käuflichem Anilinöl vom Siedepunkt  $212^{\circ}$ ) das *Acetxylidid*  $C_8H_9 \cdot NH \cdot C_2H_3O$  dargestellt. Es bildet lange weisse Nadeln, schmilzt bei 112 bis  $113^{\circ}$ , ist in Weingeist und in Aether löslich, sowie auch in heissem Wasser. Behandelt man die wässerige Lösung bis zur bleibend gelben Färbung mit Bromwasser, so erhält man hauptsächlich ein Monobromsubstitutionsproduct, welches aus heissem Wasser umkrystallisirt farblose Nadeln bildet. Durch Einwirkung von trockenem Chlorcyan auf Xylidin erhält man *Dixyllylguanidin*  $C(C_8H_9)_2H_3N_3$  in grossen weissen Platten, die wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, besonders aber in Weingeist oder Aether löslich sind. Das krystallinische Platindoppelsalz hat die Formel:  $2(C_{17}H_{21}N_3 \cdot HCl) + PtCl_4$ .

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 553. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 686; Zeitschr. Chem. 1869, 216; Chem. Centr. 1870, 20; Bull. soc. chim. [2] XIII, 539.

**Xylylamine.** Zur Darstellung der beiden Basen des *Xylylalkohol* Chlorid dieses Alkohols (siedendes Xylol dargestellt, weingeistigem Ammoniak in 116°. Der Röhreninhalt wichtige Krystallmasse mit Alk wurde durch Destillation von Theil des Weingeistes befeuchtet, wodurch unreines abgeschieden wurde. Die auf Masse wurde mit Wasser und salz. Dixylylamin und Trixylylamin ungelöst blieb

Zur Reindarstellung der unreinen Base mit Salz xylylamin durch Waschen Umkrystallisiren aus heissem aus mit Kalilauge das Tri Es ist ein zähes, farbloses, Oel, riecht eigenthümlich, darin nicht, schwer in Weir sich bei der Destillation. Die HCl bildet schneeweiße, Wasser und Aether nicht, heissem leicht löslich sind Janasch (2)]. Die mit Pl Lösung scheidet beim freiw Krystallkrusten aus.

Mit Wasser und Brom nach der Gleichung :



(1) Ann. Chem. Pharm. CLI,

(2) Jahresber. f. 1867, 515.



Der *Toluylsäurealdehyd* geht mit den Wasserdämpfen <sup>Xylylamine.</sup> über und wird durch Waschen mit etwas Natronlauge und Destillation gereinigt. Er ist ein farbloses, wie Bittermandelöl riechendes Oel, schwerer als Wasser und darin etwas löslich; an der Luft oxydirt er sich allmählig zu Toluylsäure. Mit saurem schweflgs. Kali bildet er eine in weissen atlasglänzenden Blättchen krystallisirende Verbindung. — Beim Erhitzen von salzs. Trixylylamin in einem Strome trockenen Chlorwasserstoffs geht Xylylchlorid über und es bleibt salzs. Dixylylamin.

*Dixylylamin*  $\text{NH}(\text{C}_8\text{H}_9)_2$ . — Bei der Concentration der Lösung, welche das salzs. Dixylylamin und Xylylamin enthält, scheidet sich ersteres zuerst ab und wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Das reine Dixylylamin ist ein schwach gelbliches, nach Häringslake riechendes, alkalisch reagirendes Oel, leichter als Wasser und unlöslich darin, dagegen löslich in Weingeist und Aether. Ueber  $210^\circ$  zersetzt es sich. Das *salzs. Dixylylamin*  $\text{NH}(\text{C}_8\text{H}_9)_2 \cdot \text{HCl}$  bildet weisse leichte Krystallnadeln, die bei  $198^\circ$  schmelzen, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und in Alkohol löslich sind. *Bromwasserstoffs. Dixylylamin*  $\text{NH}(\text{C}_8\text{H}_9)_2 \cdot \text{HBr}$ ; zarte weisse Nadeln, die sich beim Erwärmen roth färben und bei  $195$  bis  $196^\circ$  schmelzen.

*Xylylamin*  $\text{NH}_2(\text{C}_8\text{H}_9)$ . — Zu seiner Reindarstellung wird die Mutterlauge des salzs. Dixylylamins bis auf ein kleines Volum eingedampft, mit concentrirter Kalilauge vermischt und das abgeschiedene Oel, nach dem Trocknen über Kali, auf  $210^\circ$  erhitzt. Es geht nur Xylylamin über, ein farbloses, stark nach Häringslake riechendes und stark alkalisch reagirendes Oel, das auf Wasser schwimmt und bei  $196^\circ$  siedet. In Alkohol und Aether ist es löslich, in Wasser unlöslich. An der Luft zieht es mit Begierde Kohlensäure an und wird fest. Die Lösung in verdünntem Weingeist fällt viele Metallsalze. *Salzs. Xylylamin*  $\text{NH}_2\text{C}_8\text{H}_9 \cdot \text{HCl}$ , zarte weisse Nadeln, leicht löslich in Wasser und Weingeist, bei  $185^\circ$  schmel-

zend. Mit Platinchlorid 1  
zenden Blättchen krystalli  
 $\text{HCl}$ ). $\text{PtCl}_4$ . Auch mit Q  
weißen Krystallen anschi

*Cumylamin.* Indem E. Czumpel  
stiger Lösung mit Schwefe  
schöne Nadeln von *Thiocu*  
Alkohol unlöslich, in hei  
Behandlung mit Zink und  
geht es in *Cumylamin* ü  
wie das Menaphtylamin v  
wird. Es ist ein Oel, da  
anzieht, das mit Salzsäu  
mit Platinchlorid ein in 1  
und Aether lösliches kry  
 $\text{HCl}$ ). $\text{PtCl}_4$  giebt. Die  
dem Cumylamin von Ro

*Cumonitrilamin.* In analoger Weise, v  
zonitrilamin (5), stellt E.  
amin dar. Das aus Cumi  
durch ein Gemenge rau  
säure nitriert, durch Was  
umkrystallisirt. Die weiß  
leicht löslichen Krystalle  
In alkoholischer Lösung  
gehen sie in *Cumonitrilam*  
durch Uebersättigen mit  
wird. Nachdem die ob

(1) Ber. d. deutsch. chem.  
Abth.) LIX, 886; Zeitschr. Chem.  
80. — (2) Jahresber. f. 1868,  
(4) Jahresber. f. 1855, 546. —  
d. deutsch. chem. Ges. 1869,  
LIX, 881; Zeitschr. Chem. 18  
soc. chim. [2] XII, 481.

ist befreit ist, wird Wasser zugesetzt, die Base in  
 elöst und durch Destillation rein erhalten. Sie  
 ofse nadelförmige Krystalle, schmilzt bei  $45^{\circ}$ ,  
 $305^{\circ}$ . In Wasser ist sie schwer löslich, leicht  
 eist oder Aether. Das *salzs. Salz* krystallisirt in  
 sechseitigen Tafeln, und bildet mit Platinchlorid  
 krystallisirtes Doppelsalz:  $2(C_{10}H_7N_2.HCl).PtCl_4$ .  
 i salpeters. und schwefels. Salz krystallisiren.  
 n Wasser und Weingeist sehr leicht löslich.

Velkow (1) erhielt die Nitroverbindung des  $\alpha$ -Cyannaphthyl-  
amio.  
 tyls  $C_{10}H_7(EN)(NO_2)$  in gelben, bei  $81^{\circ}$  schmelzen-  
 ln. Die isomere Verbindung des  $\beta$  *Cyannaphthyls*  
 elblich-weiße Blättchen. Erstere gab bei der  
 die entsprechende Amidobase als Flüssigkeit;  
 Salz  $C_{10}H_7(GN)(NH_2).HCl$  krystallisirt.

ulowsky (2) hat Seine Ansichten über die Anilinfarb-  
stoffe.  
 constitution der sog. Anilinfarbstoffe ausführlich  
 t. Indem wir in Betreff der Einzelheiten auf die  
 ng verweisen, heben wir nur hervor, daß Er in  
 anilin einen durch Zusammentreten von 3 Mol.  
 iter Austreten von  $H_2$  entstandenen Kern  $C_{18}H_{12}$   
 worin 2 At. Wasserstoff durch Methyl, 3 At.  
 off durch Amid ersetzt sind. Von demselben  
 n sich Violanilin, Mauvanilin, Chrysotoluidin und  
 en und blauen Rosanilinderivate ab.

osenstiehl (3) untersuchte das aus Pseudoto-Pseudoro-  
sanilin.  
 l Anilin dargestellte Rosanilin, welches Er Pseu-  
 a (4) nennt, und verglich es mit dem aus reinem  
 mit Anilin und Arsensäure dargestellten Rosanilin.  
 . Salze beider wurden nach einer ersten Krystal-

. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 407; Zeitschr. Chem. 1869,  
 soc. chim. [2] XIII, 271. — (2) Wien. Acad. Ber. (zweite  
 , 188. — (3) Compt. rend. LXVIII, 836; Zeitschr. Chem.  
 Chem. Centr. 1869, 516; Bull. soc. chim. [2] XI, 287. —  
 r. f. 1868, 746.

**Pseudorosanilin.** — lisation durch Natron in die 1  
 sen durch Aether eine mit f  
 eine sich mit grüner Fluores  
 gen, die in Aether unlöslich  
 verwandelt, diese mit Koch  
 umkrystallisirt, bis durch stet  
 Löslichkeitsproben die Reini  
 beiden Rosaniline stimmen in  
 Krystallform der salzs. Salze,  
 der Löslichkeit (1000 Grm.  
 salzs. Rosanilin, 2,40 salzs.  
 Farbennuance und dem Färbe  
 frühere Angabe bezüglich de  
 anilins in Aether und des sal  
 irrthümlich. Bei der Behandl  
 dem 10fachen Gewicht Jodwa  
 2 bei 190° während 24 bis 48  
 der früheren Basen regenerir  
 grösstentheils in Leucanilin.  
 wirken, so bildet sich aus den  
 der durch Salpetersäure nicht  
 niak, während Leucanilin und  
 Leucanilin lässt sich mit neue  
 lin und Toluidin erhalten. —  
 Jodwasserstoff neben Anilin  
 anilin ausser Anilin nur Pseud  
 und nicht identisch. — Es w  
 rosanilins in allen geprüfter  
 Methode leicht nachgewiesen.

**Anilingerün.** A. W. Hofmann und  
 über die chemische Natur

(1) Jahresber. f. 1868, 746. —  
 1869, 440; Compt. rend. LXIX, 59.  
 Centr. 1869, 696; Zeitschr. Chem.  
 XIII, 171, 279.

wird in den Fabriken durch Erhitzen unter Druck <sup>Auslaugegrün.</sup> Rosanilinacetat, 2 Th. Jodmethyl(1), 2 Th. Methylben violettem Farbstoffe (und Methylalkohol, r und essigs. Methyl) erhalten; das Gemenge toffen wird in siedendes Wasser ausgegossen, rtin sich löst, während fast alles Violett zurückwenige durch freigewordene Säure gelöste Vionnitetst Kochsalz und genügend kohlena. Natron die Lösung durch Sand filtrirt und das Grün säure als Pikrat ausgefällt. — Zur Reinigung ns, das nach demselben Verfahren, nur unter ; von überschüssigem kohlena. Natron, wodurch : zerstört wird, krystallinisch erhalten war, wuralle in warmem absolutem Alkohol gelöst und Lösung in Aether gegossen, der so erhaltene che Niederschlag mit kaltem Aether gewaschen, efelsäure getrocknet und aus warmem Alkohol irt. Man erhält so prächtige Prismen, die den der Flügeldecken der Canthariden zeigen. — man die Lösung des Grüns, nach der Behandlung lz und kohlena. Natron, direct mit Jodkalium in sie fast unlöslich ist, und nach obigen Metho- n. Die Krystalle sind ein Jodid, das *Dijod- s Rosanilins*,  $C_{20}H_{16}(GH_3)_3N_3 \cdot 2 GH_3J + H_3O$  efelsäure getrocknet). Im Vacuum verlieren sie ol. Wasser, nehmen aber nach längerer Zeit kzung stets an Gewicht ab. Durch Zersetzung mit unter gelindem Erwärmen der wässerigen Lö- das *Chlorid* gebildet, das sich jedoch nicht kry- sondern nur als grüne, durchsichtige, spröde, Masse erhalten läßt. Die Lösung liefert mit d einen braunen unkrystallinischen Niederschlag,

nann schlägt vor, in der Fabrikation das Jod durch das i zu ersetzen.

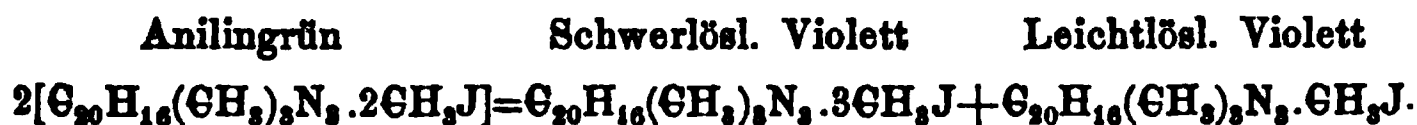
**Ausbeute:** das *Platindoppelsalz*  $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 \cdot 2GH_3Cl \cdot PtCl_4$  (im Vacuum getrocknet). Versetzt man eine wässrige Lösung der Jodverbindung mit wässriger Pikrinsäurelösung, so entsteht eine dunkelgrüne, scheinbar amorphe, in Wasser fast absolut unlösliche Fällung. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, worin der Niederschlag außerordentlich schwerlöslich ist, erhält man das *Pikrat*  $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 \cdot 2(GH_3 \cdot C_6H_3(N\Theta)_3\Theta)$  in wasserfreien Prismen, gelbgrün in durchfallendem Lichte, wie frisch angeätztes Kupfer im reflectirten Lichte glänzend. Das *essigs. Salz* krystallisirt in feinen Nadeln, das *salpeters.* in Prismen. Durch Fällung der Jodverbindung mit essigs. oder schwefels. Zink erhält man eine aus heißem Wasser in Prismen krystallisirende, trocken bei  $100^\circ$  sich nicht zersetzende Verbindung des *Jodids mit Jodzink*. Auch durch Tanninlösung wird das Jodid gefällt.

Uebergießt man die durch Liegen im Vacuum veränderten Krystalle mit Wasser, so färbt sich dieses grün, nimmt man dagegen Alkohol, intensiv blau. Entfernt man die grüne wässrige Lösung, so lösen sich die zurückgebliebenen Krystalle in Alkohol mit violetter Farbe. Rascher erfolgt die Umbildung in Violett, wenn man die Krystalle des Jodids der Temperatur des siedenden Wassers, augenblicklich, wenn man sie einer solchen von  $130$  bis  $150^\circ$  aussetzt. Es bildet sich hierbei das Violett, das Monojodmethylat des Trimethylrosanilins,  $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 \cdot GH_3J$  (bei  $120^\circ$  getrocknet) nach der Gleichung:

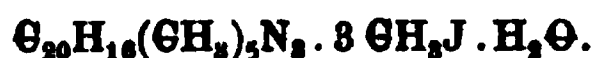


Die neue Jodverbindung läßt sich durch Behandlung des Rückstandes mit Wasser und Alkohol in langen dünnen Nadeln erhalten. Sie ertheilt Wolle und Seide einen viel blauerem Ton, als das jodwasserstoffs. Trimethylrosanilin. Der Uebergang von Grün in Violett läßt sich leicht vermeiden, sobald man die Abspaltung von Jodmethyl hindert; so können z. B. Krystalle in hermetisch verschlossenen Röhren im Wasserbad ohne Zersetzung erhitzt werden.

Digerirt man die Lösung des Grüns in Holzgeist (in <sup>Aniligrün.</sup> zugeschmolzener Röhre) 2 bis 3 Stunden im Wasserbad, so erhält man eine tiefblauviolette Lösung des Jodids  $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 \cdot CH_3J$  und lange cantharidengrüne Nadeln des *Trijodmethylats*  $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 \cdot 3 CH_3J$ . Sie sind selbst in siedendem Alkohol außerordentlich schwer löslich und werden aus Methylalkohol, in dem sie etwas leichter löslich sind, umkrystallisirt. Die Verbindung bildet sich auch zuweilen bei directer Einwirkung von Jodmethyl auf Trimethylrosanilin; ihre Lösung färbt Violett mit vorwaltendem Stich ins Blaue. Die Bildung aus Grün geht glatt nach folgender Gleichung vor sich :



Bei nicht genauer Einhaltung der Vorschriften zur Darstellung des Jodgrüns bildet sich oft als farbloses Nebenproduct das Jodid eines octomethylirten Leucanilins. Es läßt sich leicht dadurch trennen, daß man das Product der Reaction mehrfach mit heißem Alkohol auszieht und den Rückstand in warmem Wasser löst, wobei die in Alkohol schwer löslichen Violette zurückbleiben, während die farblose Substanz in Lösung geht. Durch Abdampfen der wässerigen Lösung erhält man das Jodid in Krystallen (zuweilen in zolllangen lichtgelben prismatischen), die durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden. Der Leichtoxydirbarkeit halber muß es im Vacuum getrocknet werden. Die Zusammensetzung ist :



Versetzt man die durch Chlorsilber entjodete Lösung mit Platinchlorid, so erhält man als Niederschlag das hellgelbe undeutlich krystallinische Platindoppelsalz :



(vacuumtrocken). Dasselbe Jodid erhält man durch zehnstündiges Erhitzen von 1 Th. Leucanilin,  $2\frac{1}{2}$  Th. Jod-

**Anfangsgründe.** methyl und 2 Th. Methylalkohol im  
Beim Oeffnen entweicht viel Gas und  
ten, die untere Jodmethyl, die ober-  
sche Lösung des farblosen Jodids. —  
gelinde erwärmte Lösung des Jodids  
entsteht eine farblose, stark alkalische  
Luft anziehende und Metalloxyde  
welche sich selbst in Gegenwart von  
lang ohne Zersetzung im Sieden erh  
zu einem Syrup eindampfen läßt. Es  
Jodid und das Platindoppelsalz, enthä



Die Oxydation des Jodids erfolgt  
Schnellsten und Besten, wenn man  
120° erhitzt; der Rückstand löst sic  
in Alkohol. Ersetzt man den atmo-  
durch Oxydationsmittel, selbst schv  
Oxydation weiter, es entsteht eine g  
bald in Gelb übergeht.

Versetzt man eine concentrirte  
Jodids in Wasser oder Alkohol mit K  
oder mit Ammoniak, so erhält man e  
artig zusammenballenden Niederschlag  
von viel Wasser zu einer Anfangs  
farblos werdenden Flüssigkeit löst, di  
Essigsäure grün färbt. Die Natronlö  
längerem Stehen. Auch die alkoholisch  
den Violette (in Wasser sind sie nah  
durch Alkalien entfärbt; die Lösun  
Zusatz von Wasser, da die in Was  
weiß niedergeschlagen werden. — I  
geschlagene harzartige Masse wird b  
sie läßt sich dann zu einem rothbrau  
dem man durch Natronlauge das Jod  
man das in Alkohol außerordentlich



in ammoniakalischem Alkohol, so erhält man eine gelbe Flüssigkeit, aus der durch Natron die Base sich abscheiden läßt. Die so gewonnene Base diene zur Darstellung des erwähnten Acetats und Nitrats. .

Für die Aethylreihe gilt dasselbe, wie für die Methylreihe, nur erfolgen die Reactionen langsamer und weniger präcis; auch sind die Producte minder krystallinisch. Die grüne Farbe der dem Methyljodgrün entsprechenden Aethylbase hat einen Stich ins Gelbe.

Erhitzt man, nach A. W. Hofmann (1), eine Lösung <sup>Chrysanilin.</sup> von reinem *Chrysanilin* (1 Mol.) in Methylalkohol mit Jodmethyl (4 Mol.) 5 bis 6 Stunden im Wasserbad, so erhält man glänzende Nadeln des *Trimethylchrysanilindihydrojodats*,  $C_{20}H_{14}(CH_3)_3N_3 \cdot 2HJ$ . Sie werden mit siedendem Alkohol gewaschen, in dem sie nahezu unlöslich sind, und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Man erhält so schöne Nadeln von einer zwischen Orangegelb und Carmoisinroth liegenden Farbe, deren Lösung Seide und Wolle tief orangegelb mit einem Stich ins Scharlachrothe färbt. Versetzt man die heiß gesättigte wässerige Lösung mit überschüssigem Ammoniak, so wird sie lichtgelb und scheidet beim Erkalten verfilzte gelbe Nadeln des Monohydrojodates  $C_{20}H_{14}(CH_3)_3N_3 \cdot HJ$  aus. Erhitzt man dagegen diese lichtgelbe Flüssigkeit längere Zeit zum Sieden, so färbt sie sich unter Ammoniakentwicklung wieder orangeroth und es bildet sich wieder das Dihydrojodat. Durch Fällen der Mutterlaugen von beiden Jodbestimmungen, nach Entfernung des Silbers mittelst Salzsäure, mit Platinchlorid, erhielt Er in beiden Fällen schön verfilzte Nadeln des *Platinsalzes*  $C_{20}H_{14}(CH_3)_3N_3 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ . Erwärmt man die Lösung eines der Salze mit Silberoxyd, so erhält man

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 378; Zeitschr. Chem. 1869, 633; Chem. Centr. 1869, 695; J. pr. Chem. CVII, 458; Bull. soc. chim. [2] XIII, 69.

**Chrysanilin** die freie Base. Sie ist ein braungelbes in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich. *chrysanilin* bildet mit Säuren wohlkrySTALL sehr löslich, wie das chlor- und bromwasser Nitrat und das Pikrat (1) sind schwer löslichkeit ausgezeichnet.

Mit Jodäthyl erhält man analog das *dihydrojodat*  $C_{20}H_{14}(C_2H_5)_3N_3 \cdot 2HJ$  (bei Unter der Luftpumpe getrocknet, enthält  $1\frac{1}{2}$  Mol. Wasser. Das entsprechende I mit Platinchlorid ein in Nadeln krystallisirt nur wenig lösliches *Platindoppelsalz*  $C_{20}H_{14}PtCl_4$ . — Auch das *jodwasserstoffs*.

wurde dargestellt. — Auch die phenylir des Chrysanilins existiren. Chrysanilin einem Ueberschuß von Anilin und Es Siedepunkt des ersteren erhitzt, Ammon sich eine tiefbraune Lösung. Entfernt nach Zusatz von Alkali mittelst Wass sich aus dem tiefbraunen Rückstand e Tafeln krystallisirendes Hydrochlorat dar

**Naphtalin-**  
**roth.**

A. W. Hofmann (2) berichtet über *roth* (3) von Clavel (Magdalaroth der Material erhielt Er zuerst von Scheure reinigte es durch Umkrystallisiren aus Wein *salze*. *Salz*  $C_{20}H_{14}N_3 \cdot Cl$ , vielleicht  $C_{20}H_{14}N_3 \cdot Cl$  das in grünen metallisch glänzenden N

(1) Das Chrysanilin bildet zwei Pikrate. I Dipikrat  $C_{20}H_{14}N_3 \cdot (C_6H_5(NO_2)_3O)_2$  erhält man wenn man ein Chrysanilinsalz mit Pikrinsäurelösung Niederschlag (nach dem Auswaschen) in Alkohol Lösung mit kalt gesättigter Pikrinsäurelösung in 1 stehen läßt. Es hält bei 100° 1 Mol. Wasser zur wasserfrei. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 186 Chem. 1869, 682, 694; Chem. Centr. 1869, 689 449; Bull. soc. chim. [2] XIII, 95. — (3) Vgl. J.

other Farbe reichlich in heißem Wasser, wenig <sup>Naphtalin-</sup>roth in Wasser löslich; in Weingeist ist es löslich und nach Aether daraus als braunes Pulver gefällt. Die feine weingeistige Lösung fluorescirt stark. Durch Erhitzen mit Natronlauge oder Ammoniak wird ihm das Stickstoff entzogen, durch Silberoxyd langsam. Mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt es reichlich Salzgas. Mit Platinchlorid bildet es ein *Doppelsalz*.



(<sup>10</sup> getrocknet). Das *pikrins. Salz* entspricht der



in allen Salzen angenommene Krystallwasser nicht zur Constitution gehört, ist noch unentschieden.

Bei der Darstellung des Naphtalinroths entsteht zuerst aus Naphtylamin *Asodinaphtyldiamin* (1)  $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3$ ; es geht bei weiterer Einwirkung von Naphtylamin in *roth* über, wofür Hofmann folgende Gleichung



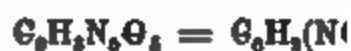
Äthyl und Jodmethyl liefert das Naphtalinroth gut sirte Farbstoffe.

Auf der nämlichen Weise, wie Hlasiwetz und fast <sup>Kresylpur-</sup>tig Baeyer (2) die *Isopurpursäure* durch Reduc-<sup>purpura.</sup>tion der Pikrinsäure mittelst Cyankalium erhielten, stellt Commaruga (3) aus Trinitrokresylsäure die homo-*kresylpurpursäure* dar. Das trinitrokresyls. Ammoniak ist ziemlich rein im Handel vor (4). Beim Zusammen-

Jahresber. f. 1863, 431. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 458. — Acad. Ber. (zweite Abth.) LX, 140; Zeitschr. Chem. 1870, I. soc. chem. [2] XIII, 453. — (4) Anilinfarbstoff, Jaune anglais, die Victoria genannt. Dieselben Namen werden auch für das Salz gebraucht.

Karyl-  
purpursäure.

bringen seiner heißen Lösung erhält man sofort eine tief aus der sich beim Abkühlen krustenartig ansetzen. Dieses säure  $C_9H_6N_5K\Theta_6$  (bei  $100^\circ$  getrocknet) gereinigt, gleicht im Aussehen der Isopurpursäure und rein purpurroth gefärbte Lösung rasch erhitzt, verpufft es. Einmengen des Kalisalzes mit Salzsäure undeuliche dunkelbraune Krystalle  $C_9H_6N_5(NH_4)\Theta_6$  ab. An dem phenylpurpur. Salze bei höherer Temperatur leichter  $C_9H_6N_5Ca\Theta_6$ , aus dem Kalisalz dargestellt, bildet kleine dunkle massen, die unter Drucke grünen Metallglanz aufweisen.  $C_9H_6N_5Ba\Theta_6$  (bei  $100^\circ$  getrocknet) bildet einen braunen Niederschlag, der sich in Wasser auswaschen lässt. Es verhält sich anders. Die Salze des Silbers und Bleis scheitern. Die freie Säure konnte nicht dargestellt werden. Baeyer gab der Isopurpursäure den Namen besser Phenylpurpursäure genannt



Hlasiwetz dagegen  $C_9H_6N_5\Theta_6$  nete, von Hlasiwetz untersucht, demnach noch 5,90 pC. nach Barth rührt der beim Erhitzen auftretende Gewichtsverlust her, was auch v. Sommaruga bestätigt. purpur. Kalk erleidet nach Baeyer keinen nennenswerthen Wasserverlust. 100° getrocknete Ammoniaksalze hatten, nach v. Sommaruga,

Gewichtsverlust erlitten. Ueber  $170^{\circ}$  erhitzt verpuffte die Substanz. Das kresylpurpurs. Kali zersetzt sich schon beträchtlich beim Erhitzen bis nur  $130^{\circ}$ . Man hat hiernach die Bildungsgleichung anzunehmen :



Neben kresylpurpurs. Kali entsteht hierbei eine zweite, in Wasser viel schwerer lösliche Verbindung. Sie ist dunkelviolet bis schwarzblau und durch Behandeln mit Säuren scheidet sich ein eben so gefärbter reiner Farbstoff ab. Aus reiner Pikrinsäure entsteht dieser Körper nicht.

P. Groth (1) hat die Krystalle des *schwefels. Amarins* <sup>Amarin.</sup>  $(C_{21}H_{19}N_3)_2SO_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$  näher untersucht; es bildet *monokline* Combinationen von  $\infty P$ ,  $\infty P\infty$ ;  $\infty P\infty$ ;  $P\infty$ ;  $OP$ ;  $a : b : c = 0,8537 : 1 : 0,8531$ . Axenwinkel  $97^{\circ} 12',5$ . Obgleich wenig verschieden von einem rhombischen Octaëder, zeigte die optische Untersuchung (indem die optische Axenebene in keiner der drei Hauptaxenebenen jenes scheinbaren rhombischen Octaëders liegt), daß sie monoklinisch sind.

Beim Erhitzen auf  $150^{\circ}$  verliert das bei  $110^{\circ}$  getrocknete Salz nicht an Gewicht, verliert aber seine Löslichkeit in Wasser.

Th. Anderson (2) hat bei der Untersuchung der *Pyridin.* Einwirkung des Natriums auf *Pyridin* ähnliche Resultate erhalten, wie das *Picolin* bei gleicher Behandlung sie ihm früher (3) gegeben hatte. Es entwickelt sich bei dem Erhitzen von trockenem Pyridin mit ( $\frac{1}{5}$  seines Gewichts) Natrium zum Kochen nur wenig Wasserstoff, und nach längerer Einwirkung erstarrt die Masse harzartig, während das meiste Natrium unverändert bleibt und mechanisch entfernt werden kann. Beim vorsichtigen Eintragen in

(1) Ann. Chem. Pharm. CLII, 122. — (2) Chem. Soc. J. [2] VII, 406; Zeitschr. Chem. 1870, 37; Chem. Centr. 1870, 10; Bull. soc. chim. [2] XIII, 468. — (3) Jahresber. f. 1857, 395.

**Pyridin.** Wasser erhält man neben Natronlauge Oel, welches nach dem Trocknen über Wasserstoffstrom destillirt, zuerst un- sowie ein leichtes Oel, dann aber ein Oel nebst Krystallen der als *Dipyridin* liefert. Zuletzt treten als Zersetzungspr- flüchtige Basen auf und es bleibt ein ve Durch Rectification des Destillats und Kältemischung wurde das Dipyridin m abgeschieden und durch Pressen zwisc Krystallisation aus Wasser und Weinge facher erhält man es, wenn man Natr erwärmen, einige Tage in Pyridin le; sich dabei mit einer schwarzen Kruste, w mit Pyridin wascht und in Wasser wirft abscheidende dunkle Pulver verwandelt Wasser gewaschen, der Luft ausgesetzt weisse Krystalle von Dipyridin. Diese und erstarrt beim Erkalten krystallinisch sam bei 100° und sublimirt in höherer Temp In heissem Wasser ist es reichlich lösli Kälte; Weingeist oder Aether lösen es in der Wärme. Es ist geruchlos. Sein fällt Kupfersalze bläulichweiss, Sublimat ber weiss. Besonders charakteristisch gegen Ferro- und Ferridcyankalium. die salzs. Lösung zuerst einen blassen schnell in indigblaue Krystallnadeln sich lösen sich beim Kochen zu einer dunkel keit, die beim Erkalten wieder blaue K Ferridcyankalium fällt salzs. Dipyridin : beim Stehen scheiden sich glänzende stalle ab.

Die Analyse des Dipyridins ergab mensetzung des Pyridins (gefunden 7 und 5,9 pC. Wasserstoff); die im Bleiba

dichte wurde zu 5,92 gefunden. Der Formel  $C_{10}H_{10}N_2$  entspricht die Dampfdichte 5,46.

Das *salzs.* Dipyridin  $C_{10}H_{10}N_2 \cdot 2HCl$  krystallisirt in platten Nadeln, die namentlich in warmem Wasser leicht löslich sind. Das *schwefels.* Dipyridin  $C_{10}H_{10}N_2 \cdot H_2SO_4 + 2H_2O$  bildet nadelförmige zerfließliche Krystalle, kaum löslich in Weingeist. *Salpeters. Salz*,  $C_{10}H_{10}N_2 \cdot 2HN\Theta_3$ , bläsigelbe, in Wasser ziemlich lösliche Nadeln. Das *Platindoppelsalz*  $C_{10}H_{10}N_2 \cdot 2HCl, PtCl_4$  ist ein gelber krystallinischer Niederschlag. Setzt man salzsäurehaltiges Chlorzink zu Dipyridin, so bilden sich nach einiger Zeit, besonders auf Zusatz von Weingeist und Aether, prismatische Krystalle  $C_{10}H_{10}N_2 \cdot 2HCl \cdot ZnCl_2$ , die in 8 Th. Wasser, weniger in Weingeist, nicht in Aether löslich sind. Das Doppelsalz mit *salpeters. Silber* krystallisirt aus der kochenden Lösung in glänzenden Nadeln; die Zusammensetzung war nicht constant.

Das Dipyridin gab beim Erhitzen mit Jodäthyl auf  $100^\circ$  farblose spießförmige Krystalle, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Durch Behandlung mit Chlorsilber wurde daraus das Chlorid und weiter durch Platinchlorid ein *Doppelsalz*  $C_{10}H_{10}N_2(C_2H_5Cl)_2PtCl_4$  in schwerlöslichen rothen Nadeln erhalten. Die aus der Jodäthylverbindung durch Silberoxyd abgeschiedene Ammoniumbase bildete eine stark alkalische Lösung von dunkler Farbe, die beim Verdampfen nicht krystallisirte. Auf Zusatz von Brom scheidet das *salzs.* Dipyridin ein weißes Pulver ab, das in Wasser unlöslich, aus heißem Alkohol in Nadeln,  $C_{10}H_8Br_2N_2$ , krystallisirt. Es besitzt nur schwach basische Eigenschaften.

Neben dem Dipyridin traten bei der Behandlung des Pyridins mit Natrium noch ein schwer flüchtiges, dickes Oel und leichter flüchtige dünnflüssige Oele auf. Ersteres zeigte nahezu die Zusammensetzung des Pyridins; es bildet meist unkrySTALLINISCHE Salze und ist vielleicht nur die amorphe Modification des Dipyridins. Das leichte Oel ist

enge, welches zwischen 10' n enthalten mehr Wassers eie, und scheinen de N zu entsprechen.

Jaeyer (1) fand, daß in on von Acroleinammoniak e kalischen Destillat sich ei indet. Man behandelt die . Schwefelsäure und erhält ine obere Oelschicht von asten des aus Thieröl un n Picolins und bildet sich nach der Gleichung :



ch intermediär Acroleinam

*Platindoppelsalz* ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NC}$  oklinisch; Axenverhältnis zenwinkel  $81^\circ 7'$ . Beobachte

Das *Goldsalz*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCl}_4\text{A}$  n gelben Nadeln.

von Claus erhaltene öl nit dem Picolin; sein Pla ich Picolinplatinchlorid.

Picolin wird auch erhalter alkoholischer Ammoniakfl

Tribromallyl                      Dibroma



ret wurde Tribromallyl mit tigem Ammoniak auf  $120^\circ$ ,



erhitzt. Nach Abscheidung der flüchtigen Iridhydrat und Behandlung mit chroms. Kalium wurde das Platindoppelsalz dargestellt, der Zusammensetzung dem Picolinplatinchlorid ähnlich aber verschieden davon sich zeigte. E. Ador und A. Baeyer entdeckte (1)  $C_{11}H_{11}N$  ist, wie die Verf. jetzt angeben, ohne Analoges des Picolins, wie *Collidin*. Es entstammt aus dem Oxytetraldin von Schiff, welches durch Vereinigung von 2 Mol. Crotonammoniak entstanden ist.

Ador (2) untersuchte das *Cinchonin-Chinolin*; Chinolin. Nach der Vorschrift von Williams (3) durch Erhitzen zwischen 215 und 245° übergehenden Natrium und Natrium wirken in der Kälte nicht, beim Erhitzen bildet sich ohne Wasserstoff ein sehr unbeständiger rother Körper. Wenn man den Schmelzschuß von Kalium wegnimmt und die Masse zerhackt, so erhält man einen braunen amorphen Körper. Von siedender gewöhnlicher Salzsäure wird Chinolin nicht zersetzt, auch nicht von Salpetersäure in der Kälte, beim Erhitzen tritt starke Entfärbung ein und es scheidet sich auf ein gelber amorpher Körper aus. Salpetersäure und Schwefelsäure scheinen das Chinolin beim Erhitzen anzugreifen; nach dem Erkalten scheiden sich feine goldgelbe Nadeln von saurem chroms. Kalium aus. Schmelzendes Kali giebt damit eine grüngelbe Masse. Beim Erhitzen dunkelviolette, unbeständige Masse, beim Auflösen in Wasser oder beim Zer-

1. f. 1868, 728. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 690; Chem. Centr. 1870, 22; Bull. Chim. 1870, 170; ausführl. Ann. Chem. Pharm. CLV, 311. — 3. f. 1860, 735.

ische

ter

rwine

ivat

milz

ali en

: NC

t con

Ma

in M

Tag

sch

onlau

ei vi

so e

e Flt

rat U

schü

filtr

r. *Be*

, the

eils,

dem

wier

ste

balz

sich

lösi

aus.

sprü

gena

ginn

ofse,

os, s

id k

ch in

ter f

### Organische Basen.

als in kaltem, unlöslich in A  
ere Chinolinabkömmlinge, Ne  
er Lösungen. Die wässrig  
d treibt in der Kälte sehr  
blens. Baryt aus; das gebild  
morphes Aussehen (1). Die  
wird durch neutrales essigs.  
moniak gefällt; der körnige v  
chinolins. Blei wird auch mi  
t. Mit Ammoniak neutralisi  
salpeters. Silber nicht; bei  
lmäßig ein weißer, aus dün  
ehender Niederschlag. Die f  
Temperatur; beim Erhitzen  
ter Bräunung, verkohlt, wo  
dann Chinolingeruch auftritt  
rsäure wird sie nicht sichtl  
melzen mit Kalihydrat entw  
die Schmelze mit Wasser  
ein unlöslicher, brauner,  
n Säuren gelöst, von Alkali  
ursprüngliche Masse entwic  
etwas schweflige Säure. Sulf  
sulfochinolins. Baryt mit Ba  
eben die blaugrüne Färbung.  
At. Sulfochinolinsäure mit 6  
in zugeschmolzenen Röhren  
rbad, so zersetzt sich die  
gebromte Chinoline, die sich  
abscheiden. Ein Theil die  
andere sehr locker, leicht, v

*Baryt* verwandelt sich bei mehrw  
erlauge in große, gut ausgebilde  
stem anzugehören scheinen.

**Chinolin.** Farbe. Sie sind beide unlöslich in Wasser in kaltem, besser in heißem Alkohol, leicht mechanisch trennen. Das dickere (größere Theil) wurde mit Wasser von Wasser befreit und in einer ungenügenden Menge Methylalkohol gelöst. Es schieden sich krystallinische (bei 100° getrocknet) nach der Kohlenstoffbestimmung zwischen Tri- und Tetra- in der Mitte stehen, keinen Schwefel, enthalten. Sie schmolzen bei 147 bis 150° löslich in Wasser und Natronlauge, wurden beim Kochen nicht angegriffen; sie lösen sich in Salzsäure und werden durch Wasser wieder gefällt.

Flüssiges Brom reagirt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Chinolin oder die wässrige Lösung des Salzes, doch sind die entstehenden Producte nicht sehr sichtbar. Besser geht die Reaction bei 100° in Bromdämpfen vor sich. Am Besten geschieht dies in einem Exsiccator ein Uhrglas mit etwa 3 Grm. Chinolin und ein kleines Becherglas mit 6 Grm. Brom. Nach dem Verschwinden des Broms wird das Chinolin eine dunkelrothe syrupartige Masse, theilweise in ein festes Product verwandelt. Dieses Product, wohl ein Bromchinolin, riecht stark nach Brom, bildet ein unlösliches dickes Oel, während das Wasser und Bromgeruch annimmt. Mit schwefliger Natriumlösung viel, doch nicht alles Brom entfernen, eine Natronlauge, die kein Chinolin daraus abscheiden kann, es nicht. — Man behandelt es zur Darstellung von Bromchinolin,  $\text{NC}_9\text{H}_4\text{Br}$ , mit Alkohol. Es ist ein Oel mit rother Farbe und beim Stehen schied sich ein festes Bromchinolin in seideartigen weissen Locen ab. Es schmilzt bei 173 bis 175° und gestaltet sich beim Abkühlen in langen, strahlig gruppirten Nadeln. Beim Erhitzen verdampft es nach vorherigem Schmelzen ohne Zersetzung mit schwachem, ent-

ndem Geruch. Es löst sich nicht in Wa  
: in kaltem, leicht in heißem Alkohol. C  
und Schwefelsäure lösen es mit Leichtigkeit  
Natron fällen es als lockere krystallinis  
riges wie alkoholisches Kali sind ohne E  
io Silberoxyd. Mit Kali giebt es die blau  
von siedender concentrirter Schwefelsäur  
versetzt.

ei der Darstellung des Chinolins aus Cinch  
ußer Ameisensäure, auch *Buttersäure*. —  
mit der zwanzigfachen Menge Jodwasser  
Gewicht 1,7 und etwas amorphem Phospho  
, eine sehr dicke ölige Base mit charact  
h, die über dem Siedepunkte des Quecksilb  
übergeht.

. v. Vintschgau (1) beschreibt zwei Ver  
rosins mit Quecksilberoxyd. Die *eine* wird  
eine kalt gesättigte Tyrosinlösung zum E  
nd vorsichtig mit einer Lösung von salpete  
xyd versetzt wird, so daß kein Nieders  
beim langsamen Erkalten entstehen kle  
likroskop als doppelt-vierseitige Pyramiden  
de Krystalle von der Zusammensetzung  
 $\text{HgO} + 2\text{H}_2\text{O}$ . In kaltem Wasser sind  
; durch kochendes Wasser werden sie,  
mensetzung zu ändern, in feine Nadeln v  
10° verlieren sie kein Wasser, bei 170°  
ankel und verlieren an Gewicht. Eine s  
g erhält man in Gestalt eines gelben  
schlags, wenn man die kochende Tyr  
ehr salpeters. Quecksilberoxyd versetzt.  
nsetzung entspricht der Formel  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3$

ie beginnt erst bei 120° W.  
 sen dieses Niederschlages in  
 säure erhält man beim Erka  
 rystallinischen Niederschlag,  
 Formel  $C_9H_{11}NO_3 + 2H_2$   
 e diese Niederschläge färben  
 eim Erwärmen roth.

r Angabe von W. Gintl (  
 versetzte Lösung von salz  
 im Vacuum über Aetzkalk  
 es *Platindoppelsalzes*, welche  
 pier von der Mutterlauge bef  
 $(C_9H_{11}NO_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$  ents  
 in Alkohol, in Aether und

th (2) theilt mit, dass das di  
 gestellte sog. *Aethyloxyphenyl*  
 alihydrat unter Aufschäume  
 dass hierauf Schwefelsäure d  
 ikt 210 bis 211°) abscheide  
 ormel :



tet das Tyrosin als eine O:

W. Thudichum und J. J.  
 Tyrosin verschiedenen Einwir  
 is. Kali und verdünnte Schw  
 nter heftiger Entwicklung  
 ; einer sehr kleinen Menge v

Acad. Ber. (zweite Abth.) LX, 1  
 pr. Chem. CVIII, 45. — (2) In d  
 — (3) Jahresber. f. 1865, 370. —  
 pr. Chem. CVIII, 45; Zeitschr. Ch  
 348; Bull. soc. chim. [2] XIII, 466.

Ist dabei nur wenig Schwefelsäure (z. B. auf 3 Grm. Tyrosin. Chromsalz 1 CC. concentrirte Säure), so entsteht ein brauner, etwas gelblich-grüner amorpher Niederschlag, der in Wasser und Essigsäure unlöslich, in concentrirter Salzsäure allmähig ohne Chlorentwicklung löslich ist. Die Analyse führte zu der Formel  $C_9H_{17}N_2Cr_2O_{18}$ , welche die Verf. in  $C_9H_{11}NO_{12}$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $3H_2O$  auflösen. Der durch Erwärmen einer Tyrosinlösung mit einer Mischung von salpeters. Quecksilberoxydul und -oxyd in Gegenwart von salpetriger Säure erhaltene rothe Niederschlag wurde nach dem Trocknen bei  $110^\circ$  analysirt und lieferte hierbei der Formel  $C_9H_9(2NO_2)_2NO_3Hg_2$  nahe kommende Werthe.

Thudichum und Wanklyn bezweifeln ferner die Existenz des Dinitrotyrosins, und glauben vielmehr dem von Städeler (1) so bezeichneten Körper die Formel  $C_9H_{10}(NO_2)NO_3$  beilegen zu dürfen (Städeler hat keine Stickstoffbestimmung ausgeführt, und die Analysen stimmen mit beiden Formeln nahezu überein). Bei der Wiederholung der Versuche von Städeler erhitzen Sie salpeters. Nitrotyrosin mit Salpetersäure von 1,3 spec. Gew., verdünnt mit dem gleichen Gewicht Wasser auf dem Dampfbad, verdampften die Lösung und zogen den Rückstand mit Wasser aus. Die gelöste Säure wurde mit kohlen. Kalk gesättigt, worauf beim Stehen das Kalksalz des sog. Dinitrotyrosins in schönen orangegelben Krystallen sich abschied. Eine Stickstoffbestimmung (ausgeführt mit 0,0663 Grm. Substanz, woraus 2,27 CC. Stickstoff und 1,99 CC. Stickoxyd bei  $0^\circ$  und 760 MM. erhalten wurden) ergab darin 6,08 pC. Stickstoff. Diese Zahl nähert sich derjenigen, welche sich aus der Formel  $C_9H_8Ca(NO_2)NO_3 + 3H_2O$  berechnet.

Durch Einleiten von salpetriger Säure (aus arseniger Säure und Salpetersäure entwickelt) in ein Gemenge von

(1) Jahresber. f. 1860, 576.

Tyrosin und Wasser erhielten Sie kein  
die Lösung gab einen chokoladebraun  
Jodäthyl wirkte bei 100° nicht auf  
wenig geschah dies durch Jodwasser  
Sie schlossen hieraus, daß das Tyro  
stoff verbundenen Wasserstoff und ke

Superjodide.

S. M. Jörgensen (1) studir  
Superjodiden der Alkaloide. Sie wur  
salzs. Salze in neutraler oder saurer  
Jodkalium gebildet. — *Morphintetrajo*  
wird krystallinisch gefällt, wenn die  
Morphinealzes einen Ueberschuß von  
Es kann nicht aus Alkohol, sondern  
liumlösung umkrystallisirt werden. C  
*paverintrijodid* [Anderson (2)] enth  
sie sind  $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot HJ_3$  und  $C_{10}H_{11}I$

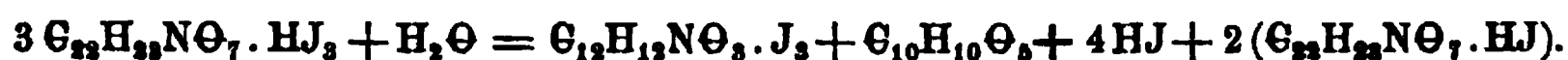
Wendet man bei der Fällung von  
Ueberschuß von Kaliumsuperjodid an  
*Pentajodid*  $C_{18}H_{21}NO_3 \cdot HJ_5$ , das ab  
krystallisiren aus Alkohol sich in  
*Narceinsesquijodid*  $(C_{28}H_{29}NO_9)_2 \cdot H_2J_3$   
man eine Lösung von salzs. Narceïn,  
verdünnt ist, daß sie durch Kaliumsu  
wird, mit diesem mischt und lose b  
chen stehen läßt. Es bildet feine Na  
 $C_{28}H_{29}NO_9 \cdot HJ_3$  wird nach langer Z  
versetzten alkoholischen Lösung des  
nen Nadeln ausgeschieden. *Narcotid*  
 $HJ_3$  wird am Sichersten dargestellt, i  
holische Lösung von Narcotin mit Se  
berechnete Menge Kaliumsuperjodid i  
Wasser, bis bleibende Trübung eintri

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 460  
678; Chem. Centr. 1869, 730; Bull. soc.

(2) Jahresber. f. 1854, 514.



scheidet sich das Trijodid in glänzenden Blättchen aus; <sup>Superjodide.</sup> durch wiederholten Wasserzusatz läßt sich nochmals Trijodid abscheiden. Es löst sich ziemlich leicht in Weingeist, zerfällt aber beim Kochen in Opiansäure, Jodwasserstoff, jodwasserstoffs. Narcotin und das Trijodid einer neuen Base, *Tarconiumtrijodid*  $C_{12}H_{12}NO_3 \cdot J_3$ , das sich beim Abkühlen abscheidet :



Das neue Alkaloid ist eine Ammoniumbase; seine Salze werden weder durch Natron oder Ammoniak, noch durch Kochen mit kohlens. Natron gefällt. Durch Silberoxyd erhält man aus dem Chlorid eine stark alkalische Flüssigkeit, die Aluminium-, Zink- und Kupfersalze fällt und aus Salmiak Ammoniak austreibt; beim Abdampfen im Vacuum hinterläßt sie eine gummiähnliche Masse, die mit Wasser befeuchtet Kohlensäure anzieht und ein krystallinisches kohlens. Salz bildet. Die salzsaure wie die alkalischen Lösungen fluoresciren stark grünlichblau, selbst die Lösung des fast unlöslichen Platinsalzes. Ausser dem Trijodid, das in langen, schönen, braunen Nadeln krystallisirt, stellte Er ein *Heptajodid*  $C_{12}H_{12}NO_3 \cdot J_7$  dar, welches in prachtvollen graugrünen, metallglänzenden Blättern krystallisirt. Die kochende Lösung des Trijodids giebt mit Jodwismuth-Jodwasserstoff versetzt ein krystallinisches, scharlachrothes Doppelsalz  $C_{12}H_{12}NO_3J \cdot BiJ_3$ . Von anderen Alkaloiden und Ammoniumbasen gaben nur Cotarnin und Berberin krystallinische Niederschläge. *Cotarnintrijodid*  $C_{12}H_{13}NO_3 \cdot HJ_3$  bildet sich durch Fällung eines Salzes mit Kaliumsuperjodid und krystallisirt aus Weingeist in braunen Nadeln. Von den eigentlichen Chinabasen bildet nur das *Cinchonin* ein einfaches Trijodid, wenn man eine neutrale weingeistige Lösung von jodwasserstoffs. Cinchonin mit der berechneten Menge Jodtinctur versetzt. Die anderen Chinabasen geben schwarze theerähnliche Producte. Dagegen erhält man aus Chinin und Cinchonin Superjodide, die

**Superjodide.** neben Jod auch Chlor enthalten. verdünnte, mit ungefähr 3 Mol. Jodkalium versetzte Lösungen einiger scheiden sich die Verbindungen



in braunen Blättern und Prismen, auch der Herapathit erhalten. *Metnin*, *Methylchinidin* (Pasteur's Chin), *Aethylcinchonin* geben die normalen freien Trijodide, wenn man die warmen der Jodide mit der berechneten und die Mischungen langsam abkühlt. *Trijodid* und *Aethylchinintrijodid* kristallisieren in isomorphen Prismen; *Methylcinchonintrijodid* sind isomorph. Von den Sininbasen (1) sind *Methyl*-, *Aethyl*-, *strychnintrijodid* einerseits, und *Methylcinintrijodid* andererseits isomorph. *Pip*  $\text{HJ}_3$  bildet sich, wenn man zur warmen in salzsäurehaltigem Weingeist Kaliumsuperjodid zufügt; es scheidet sich in stahlblauen Prismen aus. *Atropintrijodid* wie Chininchlorosuperjodid erhalten, isomorph mit Cotarnintrijodid. Kocht man mit Weingeist oder fällt salzsäurehaltigen superjodid und lässt aus heissem Wasser so scheidet sich *Atropinpentajodid* in metallglänzenden blaugrünen Blättern. *tetrajodid*  $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{HJ}_4$  bildet sich mit Jodkalium versetzter Lösung von der Salzsäure in grossen, fast schwarzen wird schon durch kaltes Wasser

(1) Jahresber. f. 1867, 526.

Erwärmen mit Weingeist zersetzt. — *Teträthylphosphonium-Superjodide*. *trijodid*  $P(C_2H_5)_4J_3$  und *Teträthylarsoniumtrijodid* [Cahours (1)] sind völlig isomorph und kaum zu unterscheiden. Das Superjodid der analogen Antimonbase läßt sich krystallinisch erhalten, wird jedoch schon durch kaltes Wasser oder Weingeist in eine theerähnliche Masse umgewandelt. Die *Quecksilberdoppelsalze*, die man durch Schütteln der Verbindungen  $N(C_2H_5)_4J_3$ ,  $P(C_2H_5)_4J_3$  und  $As(C_2H_5)_4J_3$  mit metallischem Quecksilber erhält, sind isomorph. Die *Wismuthdoppelsalze*, welche sich bilden, wenn man die warmen alkoholischen Lösungen genannter Superjodide oder Jodide mit Lösungen von Wismuthoxydhydrat in starker Jod-, Brom- oder Chlorwasserstoffsäure versetzt, krystallisiren sämmtlich in regulären, sechsseitigen Tafeln. Die Jodverbindungen sind roth, die Brom-, Jodbrom- und Jodchlorverbindungen gelb, die Chlorverbindungen farblos. Dargestellt und analysirt wurden :

$3 N(C_2H_5)_4J . 2 BiJ_3$	$3 N(C_2H_5)_4Br . 2 BiBr_3$	$3 N(C_2H_5)_4Cl . 2 BiCl_3$
$3 P(C_2H_5)_4J . 2 BiJ_3$	$3 P(C_2H_5)_4Br . 2 BiBr_3$	$3 P(C_2H_5)_4Cl . 2 BiCl_3$
$3 As(C_2H_5)_4J . 2 BiJ_3$	$3 As(C_2H_5)_4Br . 2 BiBr_3$	$3 As(C_2H_5)_4Cl . 2 BiCl_3$
$3 Sb(C_2H_5)_4J . 2 BiJ_3$	$3 Sb(C_2H_5)_4Br . 2 BiBr_3$	$3 P(C_2H_5)_4J . 2 BiCl_3$
	$3 Sb(C_2H_5)_4J . 2 BiBr_3$	

*Triäthylsulfonjodid* bildet nur ein theerähnliches Superjodid, dagegen lassen sich leicht krystallinische Wismuthdoppelsalze darstellen, z. B.  $3 S(C_2H_5)_3Br . 2 BiBr_3$ .

Von unorganischen Superjodiden bilden sich leicht das Tetrajodid und Hexajodid des im blauen schwefels. Kupferoxydammoniak enthaltenen Ammoniums. Letzteres,  $N_4H_{11}CuJ_6 (+ x H_2O ?)$ , bildet sich, wenn man eine Lösung von salpeters. Kupferoxydammoniak mit Kaliumsuperjodidlösung vermischt und rasch filtrirt (alles bei  $50^\circ$ ); beim Erkalten scheiden sich braune Krystalle aus, die nicht getrocknet, wohl aber mit kaltem Wasser rasch gewaschen

(1) Jahresber. f. 1860, 370.

**Superjodide.** werden können. Das krystallinische *Tetrajodid* erhält man durch Auflösen von Kupferjodür in weingeistiger Jodlösung (1) und Fällen mit we Ammoniak. Auch *Quecksilber* bildet ein kry Superjodid (wohl  $\text{HgJ}_4$ ), das ebenfalls nicht werden kann. Alle diese Verbindungen, mit Au Methylbrucinjodid und einigen undurchsichtigen sich dem polarisirten Licht gegenüber wie Her Turmalin (2). Die alkoholischen Lösungen sind den aber durch Schwefelwasserstoff, schweflige terschweflige Natron u. s. w. entfärbt. Auch dur mit Quecksilber entfärben sie sich, doch bildet ein Quecksilberjodiddoppelsalz.

**Chinin.** G. Kerner (3) berichtet über die Einw übermangans. Kali auf Chinin. Wird eine I Chinin in überschüssiger Salz- oder Salpetersä 100 CC. etwa 1 Grm. Chinin enthält, auf 50 wärmt und in dieselbe eine concentrirte Lösung übermangans. Kali in dünnem Strahl unter gegossen, so tritt, unter Erhöhung der Tem 15 bis 20°, Entfärbung ein, und man erhält unter Entwicklung von Ammoniak und 1 schmierige harzige Producte, anderntheils Dihy  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$  (bei obigem Verhältniß 20 bis 30 abfiltrirte Flüssigkeit wird stark eingedampft stark angesäuert, worauf sich die neue Verbi stallinisch abscheidet. Sie wird aus Wasser u von Thierkohle öfters umkrystallisirt, dann v

(1) Kupferjodür löst sich in erwärmter weingeisti ziemlich leicht und wird daraus durch weingeistiges Jodkali  
(2) Freies Jod bildet ebenfalls in dünnen durchsichtigen F rasches Verdampfen einer Lösung von Jod in absolutem A einen künstlichen Turmalin, im durchfallenden Lichte b schwarz. — (3) Zeitschr. Chem. 1869, 593; Chem. Cent Bull. soc. chim. [2] XIII, 176.

durch Umkrystallisiren aus sehr verdünnter Natronlauge <sup>Chinin.</sup> und von unzersetztem Chinin durch Waschen mit starkem Alkohol befreit.

Aus Wasser krystallisirt das Dihydroxylchinin in kleinen, harten, farblosen, glasglänzenden Prismen  $C_{20}H_{26}N_2O_4 + 4 H_2O$ , aus Alkohol in langen seideglänzenden Nadelchen. Es löst sich nur wenig in kaltem Wasser und Weingeist. Bei Gegenwart von freiem Alkali ist es am Leichtesten und ebenfalls ohne Zersetzung löslich, eben so auf Zusatz grosser Ueberschüsse concentrirter Säuren; sehr verdünnte Säuren nehmen wenig mehr davon auf, als reines Wasser. Gegen Pflanzenfarben ist es indifferent, ist vollkommen geschmacklos; dagegen zeigt es, abgesehen vom Mangel an entschieden basischen Eigenschaften, so ziemlich alle übrigen Reactionen des Chinins. Es wird aus wässriger und saurer Lösung gefällt durch Gerbsäure, Jodkalium, Kaliumquecksilberjodür und -jodid und Platinchlorid, aus wässriger, saurer und alkoholischer Lösung durch die Phosphormetallsäuren von Molybdän, Wolfram, Antimon und Vanadin. Es fluorescirt in salpeters. Lösung blau, wenn auch nicht in so weit gehender Verdünnung, wie das Chinin, und giebt mit Chlorwasser und Ammoniak die bekannte grüne Färbung. Es wird von übermangans. Kali in der Kälte nur langsam unter Bildung von mangans. Kali reducirt; beim Erhitzen, namentlich in saurer Lösung mit überschüssigem übermangans. Kali, wird es vollständig zersetzt. Seine Lösungen werden vom Sonnenlicht gebräunt. Die bei  $115^\circ$  getrocknete krystallwasserfreie Substanz bräunt sich bei  $140^\circ$  ohne an Gewicht abzunehmen. — Das Dihydroxylchinin findet sich spurenweise im Harn neben unzersetztem oder amorphem Chinin bei grossen Chiningaben.

E. Cavenrou und E. Willm (1) berichten über die <sup>Cinchonin.</sup>

(1) Compt. rend. LXLX, 284; Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 378;

**Cinchonin.** Einwirkung von übermangans. Kali auf Cinchonin. Bei tropfenweisem Zusatz von kalter concentrirter Lösung des ersteren zu schwefelsäurehaltiger kalter Lösung von schwefels. Cinchonin tritt augenblicklich Entfärbung ein. Man fährt unter Abkühlung fort, bis die Entfärbung erst nach einigen Minuten eintritt : es werden so etwa gleiche Gewichtstheile beider Körper verbraucht. Es entwickelt sich stets Kohlensäure, doch nie Ammoniak oder Salpetersäure. Man erhält so einen indifferenten, mit Säuren und Basen verbindbaren Körper, Cinchotenin, eine krystallinische Säure, Carboxycinchoninsäure, und eine Substanz, die alkalische Kupferlösung reducirt. Das Hauptproduct *Cinchotenin*,  $C_{18}H_{20}N_2O_8$ , setzt sich aus seiner siedenden wässrigen Lösung in silberweißen seideartigen Krystallen ab, wenig löslich in kaltem Wasser, sehr wenig selbst in siedendem Alkohol. Es reagirt auf Pflanzenfarben fast gar nicht, löst sich in Säuren und Alkalien, doch nicht in concentrirter Kalilauge. Aus der Lösung in Baryt wird es durch Kohlensäure ausgefällt. Es wird von übermangans. Kali selbst in der Wärme nur schwierig angegriffen. Es dreht die Polarisationsebene nach rechts ( $+ 6^{\circ},5'$ , wenn Cinchonin  $+ 9^{\circ}$ ). Es bildet ein Chloroplatinat, das in langen Nadeln krystallisirt und reducirt in der Wärme salpeters. Silber, nachdem es zuerst einen weißen Niederschlag gebildet hat.—Die Carboxycinchoninsäure  $C_{21}H_{14}N_2O_4$  bildet sich hier nur in geringer Menge; sie ist ziemlich löslich in Wasser, besonders in der Wärme, und krystallisirt in wasserfreien, harten, glänzenden Prismen. Starker Weingeist löst etwa 1,8 pC. in der Kälte, etwas mehr als 3 pC. beim Kochen. Sie ist zweibasisch und bildet mit Alkalien und Baryt sehr leicht lösliche, schlecht krystalli-

J. pr. Chem. CVIII, 62; im Ausz. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 554; Zeitschr. Chem. 1869, 547; Chem. Centr. 1869, 673; Bull. soc. chim. [2] XII, 214.

ze. Das Barytsalz ist  $C_{21}H_{13}N_3O_4Ba$ ; das Ku-<sup>Chinchonin.</sup>  
 $C_{21}H_{13}N_3O_4Cu$  ist ein blafsgrüner amorpher Nie-  
 der rasch dunkelblau und krystallinisch wird;  
 als  $C_{21}H_{13}N_3O_4Ag_2$  ist ein sehr beständiger kry-  
 r Niederschlag. Die Säure löst sich eben so in  
 Schwefelsäure u. s. w. und bildet ein in breiten  
 ystallisirendes orangegelbes Chloroplatinat.  
 ängig von diesen Oxydationsproducten erhielten  
 m Cinchonin verschiedene Base  $C_{20}H_{16}N_3O$ , das  
 onin. Es wird von übermangans. Kali in der  
 angegriffen, ist also wohl schon in Chinarinden  
 det enthalten, begleitet das Cinchonin, dem es  
 Eigenschaften sehr gleicht, läßt sich aber durch  
 icken Mittel nicht trennen. Das Hydrocincho-  
 t bei  $268^\circ$  (nicht corrigirt), dreht die Polaris-  
 nach rechts ( $+10^\circ,55'$  für Cinchonin  $= +11^\circ,48'$ )  
 öslich in Wasser. Ein Liter Alkohol von  $90^\circ C$ .  
 7,25 Grm., viel mehr in der Wärme; diese  
 ch beim Erkalten in glänzenden Nadelchen aus.  
 gut krystallisirte, in Wasser lösliche Salze von  
 geschmack. Das Platindoppelsalz  $C_{20}H_{16}N_3O \cdot$   
 $2H_2PtCl_6$  ist leicht löslich in Salzsäure und scheidet  
 nlich voluminösen glänzenden Krystallen ab.  
 esse (1) hat die Untersuchung über *Rhoeadin* <sup>Rhoeadin.</sup>  
*genin* wieder aufgenommen und giebt Folgendes  
*eadin* krystallisirt aus seiner Auflösung in ko-  
 feingeist nur in farblosen dünnen, sternförmig  
 Nadeln, während das *Rhoeagenin* unter den-  
 tänden in rectangulären Blättchen anschießt, so  
 at gleicher Löslichkeit beider Basen in kaltem  
 (Rhoeadin braucht 1100 Th., Rhoeagenin 1500

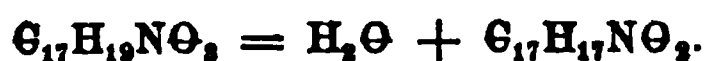
Chem. Pharm. CXLIX, 35; Zeitschr. Chem. 1869, 252;  
 CVIII, 58; Chem. Centr. 1870, 175; Bull. soc. chim.

Weingeist von 80 pC.) ein Ge  
 Rhoeadin leicht erkannt werden  
 | aus essigs. Lösung durch Kali  
 | sen Prismen gefällt, unlöslich in  
 | ge. Lösung gesteht auf Zusatz von Jo  
 | sen Krystallmasse von Rhoeadin  
 $+ 2\text{H}_2\text{O}$ . Es besteht aus wei  
 n Prismen, schwer in kaltem,  
 wasser löslich, sich beim Erkalten  
 in zarten Prismen abscheidend.  
 t sich beim Kochen unter theil  
 eagenin roth; vollständige Zerset  
 einem Tropfen Schwefel- oder  
 die Lösung schön purpurroth für  
 Rhoeadinhydrojodat schrumpft  
 zusammen und verliert unter dem  
 fte des Krystallwassers. Rhoead  
 er verdünnter Schwefelsäure in  
 se, die sich bald mit Purpurfarb  
 Lösung färbt sie sich dunkelp  
 en scheiden sich kleine Prismen  
 ite braunroth, im reflectirten grü  
 anilin. In der Lösung befindet  
 gen (sic) Rhoeagenin (99 pC. des R  
 der Zersetzung keine Kohlensäure  
 Das *Rhoeagenin* bildet kleine we  
 guläre Blättchen; es braucht 180  
 g. Mit Säuren bildet es Salze,  
 stallisiren. Löst man es in über  
 ert die freie Säure mit Kalkw  
 trale Lösung ein, so scheidet sie  
 Base ab, nimmt saure Reaction  
*Oxalat* in dünnen farblosen Prism  
 l in farblosen, concentrisch grup  
 at löslich in Wasser und Alkohol  
 healzlösung. Diese schlägt es



stallinisch erstarrende öartige Masse nieder. Das *Hydro-Rhoeadin*.  
*jodat*  $C_{21}H_{21}NO_6 \cdot HJ$  bildet kurze schwere Prismen, ziemlich leicht löslich in kochendem, schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich in Jodkaliumlösung. Die heisse gesättigte wässrige Lösung scheidet es bei gestörter Krystallisation als weisses sandiges Pulver ab. Es enthält kein Krystallwasser. Ein *Nitrat* erhält man in grossen glasglänzenden Prismen beim Lösen der Base in verdünnter Salpetersäure bei gelinder Wärme. Es löst sich schwer in kaltem Wasser und schmilzt unter theilweiser Lösung in kochendem. — Das *Rhoeagenin* ist in *Papaver Rhoeas* nicht fertig gebildet enthalten, sondern entsteht erst aus *Rhoeadin*. Das *Opium*, sowie das aus mehreren Basen bestehende *Porphyroxin*, enthält kein *Rhoeadin*, wohl aber ein Alkaloid, das mit Schwefelsäure dieselbe Farbenreaction giebt.

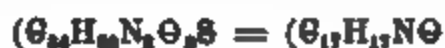
Erhitzt man, nach A. Matthiessen und C. R. A. *Morphin*.  
 Wright (1), *Morphin* mit überschüssiger Salzsäure auf 140 bis 150°, so bildet sich unter Abspaltung von Wasser das Hydrochlorat einer neuen, *Apomorphin* genannten Base  $C_{17}H_{17}NO_2 \cdot HCl$ :



Man erhält es rein durch Auflösung des Röhreninhalts in Wasser, Ausfällen mittelst doppelt-kohlens. Natrons (nicht mittelst neutralen kohlens. oder Aetznatrons), Aufnehmen der neuen Base in Aether oder Chloroform und Schütteln der Lösung mit wenig, aber starker Salzsäure, wobei sich das salzs. Salz krystallinisch abscheidet. Die Krystalle werden mit etwas kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt; sie enthalten kein Krystallwasser. Aus der Lösung des salzs. Salzes fällt doppelt-

(1) Lond. R. Soc. Proc. XVII, 455; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 336; Chem. News XIX, 802; Zeitschr. Chem. 1869, 510; Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 170; Chem. Centr. 1870, 408; Bull. soc. chim. [2] XII, 484.

**Morphin.** kohlens. Natron die freie Base als linische Masse, die an der Luft rasch in die salzsa. Verbindung wird unter Gase, wenn sie feucht der Luft ausgesetzt wird. Die grüne Masse löst sich theilweise in schön smaragdgrüner Farbe, eben so in Aether und Benzol mit prachtvoller Färbung. Chloroform mit fein violetter Färbung. Ist unbedeutend löslich in Wasser, wird durch Kohlensäure, löslich in Chloroform. Sein Hydrochlorat giebt mit Ammoniak einen weissen, im Ueberschlag, der rasch schwarz wird, ein Niederschlag, der langsam dunkler wird, *doppelt-kohlens. Natron* einen im Ueberschlag, der bald grün wird. Mit starker Salzsäure hält man blutrothe, beim Erwärmen neutralen Eisenchlorid eine dunkle Färbung. Mit saurem chroms. Kali einen dichten Niederschlag, der sich bald zersetzt, mit Ammoniumsalzen Färbung. Es reducirt selbst in der Salzsäure Silberoxyd, giebt mit Jodkalium eine rasch grün werdende, mit Platinchlorid einen dichten Niederschlag, der sich beim Erwärmen in einen schwarzen schlägt mit Quecksilberchlorid, platin. Ammoniak sind viel weniger fällbar. fenden Morphin-niederschläge. — Die Base ist cholererregend und deprimirend; das Morphin ist ein irritirendes Emeticum und kräftiges Analegetikum. sich Apomorphin auch beim Erhitzen in verdünnter Schwefelsäure bildet, hat die Base Sulfomorphid für schwefels. Apomorphin



*salzs.* Apomorphin bildet nach den Bestimmungen H. Miller (1) *rhombische* Krystalle :

$$OP : \bar{P}\infty = 29^{\circ}26',5$$

$$\infty\bar{P}\infty : \infty P = 58^{\circ}48',15.$$

Es spaltet sich nach Matthiessen und Wright (2), <sup>Codein.</sup> sitzen mit überschüssiger Salzsäure in zugeschmolzener Röhre über 140° in Methylchlorid, Wasser und Aether hin :



Die erste Stufe bildet sich eine neue, *Chlorocodid* genannte Base  $C_{10}H_{11}ClNO_2$  :



in Methylchlorid und Apomorphin zerfällt.

Darstellung des *Chlorocodids* erhitzt man Codein raffin im Wasserbad 12 bis 15 Stunden mit 10- bis fünfzehnfachen Gewicht starker Salzsäure und verdampft die erhaltene bräunliche Flüssigkeit im Wasserbad zur Trockne; den Rückstand löst man in Aether, fällt mit doppelt-kohlens. Natron und erhält so einen leuchtend weissen Niederschlag von Chlorocodid (entfremdet von Apomorphin); etwas Chlorocodid bleibt in der Mutterlauge. Der Niederschlag wird mit Ammoniakwasser gewaschen (zur Entfernung des Apomorphins), in Salzsäure gelöst und fractionirt mit doppelt-kohlens. Natron. Die zweite Fraction ist rein weiss und frei von Apomorphin; sie wird in Aether aufgenommen und mit einigen Tropfen Salzsäure geschüttelt und die erhaltene Lösung des salzs. Salzes, wenn gefärbt, mit Aether fractionirt gefällt und wieder gelöst. Man erhält eine zähe farblose Lösung des *salzs. Chlorocodids*  $NO_2 \cdot HCl$ , die nicht zum Krystallisiren zu bringen ist. Dem salzs. Salz erhält man durch doppelt-kohlens.

and. R. Soc. Proc. XVIII, 88. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XVIII, 83; Chem. News XIX, 289; Ann. Chem. Pharm., 177, 364; Zeitschr. Chem. 1869, 511; Chem. Centr. 1870, Bull. soc. chim. [2] XII, 487.

**Codein.** Natron die Base als schneeweiße kaum angegriffen, leicht löslich in doch in Folge von Zersetzung darauf sie lässt sich über Schwefelsäure trocknen. Mit Platinchlorid erhält man das Platindoppelsalz  $(C_{18}H_{19}ClNO_2)_2Pt$ . Es ist an der Luft beständigen, doch beim feuchten Zustand sich zersetzende salzs. Chlorocodid (einprocentige Lösung in Chlorid eine blaß amethystrothe, in Schwefelsäure und saurem chroms. Farbung, eben so mit Chlorkalk und Salzsäure, mit Quecksilberchlorid einen mit blaßrother Farbe sich zersetzenden Niederschlag, mit Silber reducirt salpeters. Silber lebhafter Kali giebt es einen schwierig, mit Ammoniak einen unbedeutend im weissen Niederschlag, mit Jodkalium weisse Fällungen. — Mit Salzsäure Chlorocodid in Methylchlorid und A



Erhitzt man salzs. Chlorocodid mit zehnfachen Gewicht Wasser auf 130° C. so zerfällt es in sich Salzsäure und salzs. Codein :



**Narcotin.** A. Matthiessen (1) erhielt das Narcotin mit rauchender Jodwasserstoffsäure von Jodmethyl das jodwasserstoffs. *narcotin* (2) (Normalnarcotin) genannt



(1) Lond. R. Soc. Proc. XVII, 337; Ann. Chem. Phys. 1870, 407; Bull. soc. chim. Paris, 1867, 519.

### Organische Basen.

ie Zusammensetz  
te nicht analysirt  
oxydirt. Sie ist,  
r an der Luft sol  
atron, Natron, l  
em Weingeist, z  
n so in Wasser.  
n werden. — E  
en mit Salzsäure,  
*Dimethylnornarce*



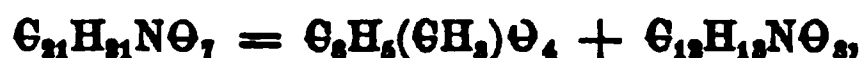
n weißes amorph  
d Aether, leicht  
die der übrigen  
1. — Keine diese  
ie Wirkungen;  
t. Vergleicht ma  
it Narcotin und C  
geführten Löslich

	Concentrirte Lösung des salz. Salzes :	Geschmack des salz. Salzes :	Verhalten der salz. Salze in Lösung zu :			
			$\text{PtCl}_4$ (1)	$\text{KHQ}$	$\text{NH}_4\text{QH}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$
Trimethylnarcotin (Narcotin) :	Durch $\text{HCl}$ nicht gefällt. Die Lösung in $\text{HCl}$ durch Wasser nicht gefällt.	Bitter.	Gelber Niederschlag.	Niederschlag unlöslich im Ueberschuß.	Niederschlag unlöslich im Ueberschuß.	Niederschlag unlöslich im Ueberschuß.
Dimethylnarcotin :	Durch $\text{HCl}$ theilweise gefällt. Lösung in starker $\text{HCl}$ durch Wasser theerartig gefällt.	Bitter.	Gelber Niederschlag.	Niederschlag löslich im Ueberschuß.	Niederschlag wenig löslich im Ueberschuß.	Niederschlag unlöslich im Ueberschuß.
Methylnarcotin :	Durch $\text{HCl}$ größtentheils gefällt. Lösung in starker $\text{HCl}$ durch Wasser körnig gefällt.	Astringierend.	Gelber, allmählich sich bräunender Niederschlag.	Niederschlag löslich im Ueberschuß.	Niederschlag löslich im Ueberschuß.	Niederschlag löslich im Ueberschuß.

Wird, nach Matthiessen und C. R. A. Wright (1), <sup>Narcotin.</sup> *Narcotin* mit Wasser gekocht oder über 100° in Röhren erhitzt, so spaltet es sich in *Meconin* und *Cotarnin*:  
 $C_{22}H_{22}N\Theta_7 = C_{10}H_{10}\Theta_4 + C_{12}H_{12}N\Theta_3$ . (Von dieser Spaltung dürfte auch die Anwesenheit von Meconin in den Opiumrückständen herrühren.) Auch beim Erhitzen für sich auf wenig über 200° spaltet sich das Narcotin in Meconin und Cotarnin. Erhitzt man salzs. Narcotin mit Eisenchloridlösung, so bildet sich *Opiansäure* und *Cotarnin*:



Erhitzt man das *Dimethylnornarcotin* mit Wasser über 100°, so bildet sich *Methylnormeconin* und *Cotarnin*:



und beim Erhitzen des salzs. Salzes mit Eisen- oder Platinchlorid *Methylnoropiansäure* und *Cotarnin*:



Analog erhält man:



Noropian-  
säure



Behandelt man *Opiansäure* mit Schwefelsäure und verdünnter Lösung von saurem chroms. Kali, so erhält man *Hemipinsäure* ( $C_{10}H_{10}\Theta_6$ ). Erhitzt man Opiansäure einige Grade über ihren Schmelzpunkt, so verliert sie Wasser und bildet einen aus heißem Alkohol krystallisirbaren Körper  $C_{40}H_{38}\Theta_{19}$ , dem andere Eigenschaften zukommen:

(1) Lond. R. Soc. Proc. XVII, 340; Chem. News XIX, 197; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 193; Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 63.

Narcotin.



Versuche, *Meconin* zu Opian- oder diren, blieben fruchtlos. Salpetriges Meconin geleitet, liefert *Nitro* dem durch Einwirkung von Salpeter mit etwas anderen qualitativen Rea wöhnlich zugeschrieben werden. - beim Erhitzen auf 170° ein *Anhy* absolutem Alkohol umkrystallisirt handlung mit 90procentigem Wei *hemipinsäure*  $C_{10}H_9(C_2H_5)O_8$  überg

Aus diesen und den früheren I  
Constitutionsformel :



für das Narcotin ab.

Cytisin.

A. Husemann (1) hat die U *Cytisin* (2) fortgesetzt. Es wurde der früheren Methode dargestellt, i salpeters. Verbindung durch Kali, abgeschieden, da das so erhalten basisch-sapeters. Cytisin erwies. concentrirter Kalilauge gekocht, die schicht nach dem Erstarren mit e und nochmals mit Kali erhitzt. Da läßt man zur Ueberführung des l Salz in kohlensäurereicher Luft liege Alkohol, verdampft bis zur Syrupdi zu einer blendend weissen, strahlig

(1) N. Jahrb. Pharm. XXXI, 193; 1  
Chem. Centr. 1869, 497; Bull. soc. chim.  
recher. f. 1865, 457.



erstarrt; es wird bei  $110^{\circ}$  getrocknet. Es bleibt an der <sup>Cytisin.</sup> Luft vollkommen trocken, verbrennt ohne Rückstand, läßt sich, am Besten im Wasserstoffstrom, bei vorsichtigem Erhitzen sublimiren, und so in dünnen, biegsamen, oft halbzolllangen Nadeln und Blättchen erhalten. Es schmilzt bei  $154^{\circ},5$  (corrigirt), löst sich in Wasser in jedem Verhältniß, fast eben so leicht in Weingeist, sehr wenig in Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Es fällt nicht nur die Erden und Oxyde der schweren Metalle, sondern treibt auch schon in der Kälte Ammoniak aus. Die Oxyde lösen sich nicht im Ueberschuß des Cytisins, auch reducirt Traubenzucker bei Gegenwart von überschüssigem Cytisin Kupferoxydhydrat nicht. Es hat die Zusammensetzung  $C_{20}H_{27}N_3O$ . Von den einfachen Salzen kann nur das *salpeters. Salz*  $C_{20}H_{27}N_3O \cdot 2NO_3H + 2H_2O$  gut krystallisirt erhalten werden. Es entsteht beim Zusammentreffen der freien Base mit überschüssiger Salpetersäure und schießt aus Wasser oder wässerigem Weingeist in dicken, wasserklaren, vorzüglich ausgebildeten monoklinen Krystallen an. Bei rascher Krystallisation auf dem Objectglas des Mikroskops erhält man sehr charakteristische, tannenzweigartige Krystallisationen. Es schmeckt bitterer als die freie Base, löst sich in weniger, als seinem gleichen Gewicht Wasser und krystallisirt beim Erkalten zum größeren Theile wieder heraus. Auch in wässerigem Weingeist löst es sich gut, dagegen in absolutem nur schwierig und in Aether gar nicht. Die Lösungen reagiren sauer. Die Krystalle verlieren bei  $100$  bis  $110^{\circ}$  das Krystallwasser und werden undurchsichtig und porcellanartig. Durch anhaltendes Digeriren der wässerigen Lösung mit geschlammtem Bleioxyd, schließlichem Eintrocknen und Auskochen mit Weingeist wird ein basisches Salz von wechselnder Zusammensetzung (das frühere Cytisin) erhalten. Es gleicht äußerlich der freien Base, unterscheidet sich aber namentlich durch seine Zerfließlichkeit von dieser. Mit Salzsäure liefs sich das neutrale Salz (mit 2 At. Säure) nicht erhalten, dagegen

**Cytisin.** saure Salze, wohl mit 3 und 4 Atomen bildet sich beim Verdunsten eines Tropfens von Cytisin in überschüssiger Salzsäure in concentrisch gruppirten Nadeln sehr leicht, in absolutem Weingeist scheint die Zusammensetzung  $C_{20}H_{27}N_3O$  zu besitzen. Die Verbindung mit Wasser bildet sich hieraus beim Trocknen zu bilden des Cytisins mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Oxalsäure und Weinsäure sind schwer löslich oder doch nur sehr schwierig krystallisirbar. Das *Platindoppelsalz*  $C_{20}H_{27}N_3O \cdot 2H_2PtCl_6$  (getrocknet) ist ein orangegelber Niederschlag, besonders beim Erwärmen und bei Salzsäure löslich, krystallisirt aus der Lösung in feinen, dunkelgelben, Nadeln; auch beim Stehen verwandelt sich der Niederschlag in mikroskopische Nadeln. In Weingeist löst er sich weit schwerer, schwerer in einer Mischung von 1 Theil Weingeist. Wird die Flüssigkeit, welche gefällt war, nach dem Abfiltriren concentrirt, so fällt daraus beim Stehen hellgelbe warzenförmige Krystalle von *zweifach-salzs. Cytisin-Platin*  $4HCl \cdot 2PtCl_6$  (bei  $105^\circ$  getrocknet) bildet, wenn Cytisin mit freier Salzsäure in bedeutendem Ueberschuss von Platinchlorid gelöst ist. Es ist leichter löslich, als das vorige, krystallisirt aber schwerer. Bedeutend schwerer löslich ist das *Golddoppelsalz*  $C_{20}H_{27}N_3O \cdot 2H[AuCl_4]$  (getrocknet). Es ist ein hellgelber, aber bald in feine, büschelig verwandelnder Niederschlag. Durch Quecksilberlösung selbst concentrirte Lösungen des Cytisins nicht gefällt. Dagegen erzeugt

Lösung der freien Base noch bei 1000-facher Ver- <sup>Cytisin.</sup>  
 dünnung einen weissen Niederschlag. Fällt man in grösserer  
 Menge und läßt den Niederschlag einige Tage unter der  
 Luft stehen, so verwandelt er sich in harte, halb-  
 kugelige, mehr als erbsengroße Krystalldrusen der Ver-  
 bindung  $C_{10}H_{27}N_3O \cdot 4HgCl$ , die sich in reinem Wasser  
 beim Kochen sehr schwer, dagegen leicht in wässe-  
 riger Salz- oder Salpetersäure lösen. Kaliumquecksilber-  
 lösung erzeugt in den Lösungen des salpeters. Cytisins einen  
 dicken, flockigen, weissen Niederschlag, der sich bald in  
 ein Aggregat feiner Nadeln verwandelt. Trübung scheint  
 bei 7000-facher Verdünnung einzutreten. Kaliumcad-  
 miodür erzeugt in den concentrirten Lösungen des Ni-  
 trats einen dicken weissen Niederschlag, der bei längerem  
 Stehen krystallisirt, oft unter Bildung langer wasserheller  
 ziemlich dicker Prismen. Bei 250- bis 300-facher Ver-  
 dünnung beginnt die Ausscheidung nach einigen Augen-  
 blicken; es bilden sich prächtig seidenglänzende Büschel  
 aus Krystallnadeln. Bei 500-facher Verdünnung be-  
 ginnt die Ausscheidung erst nach einiger Zeit. Chroma-  
 tisch fällt die Lösungen des Cytisins und seiner Salze nicht.  
 Jodkaliumlösung bringt in Lösungen des Nitrats einen  
 braunrothbraunen amorphen, beim Stehen in schöne, dun-  
 kel durchscheinende Prismen sich verwandelnden Nie-  
 erschlag hervor. Leichte Trübung selbst bei 15,000-facher  
 Verdünnung. Eben so empfindlich ist Bromwasser, das  
 einen orangegelben Niederschlag erzeugt, der gleichfalls  
 bei 15,000-facher Verdünnung als leichte Trübung  
 eintritt. Chlorwasser fällt nicht. Phosphormolybdän-  
 säure bewirkt in stark angesäuerten Lösungen, die  $\frac{1}{1000}$   
 in 100 ccm enthalten, sogleich starke gelbe Niederschläge, bei  
 1000-facher Verdünnung nach einiger Zeit deutliche Trü-  
 bung. Gerbsäure ruft in den Lösungen der freien Base  
 ihrer mit Soda neutralisirten Salze bei 1000-facher  
 Verdünnung noch starke flockige weisse Fällungen hervor,  
 bei 1000-facher Verdünnung deutliche Trübung. Saure

**Cytisin.** Lösungen werden viel schwächer. Weingeistige Pikrinsäure fällt freien Base oder des Nitrats wird in kurzer Zeit großblättriger Verdünnung nach eindüngung gelber Blättchen, bei mehr. Concentrirte Schwefelsäure kommen farblos und färbt sich auf 150 bis 200° nicht. Kalium rufen in dieser Lösung Färbung hervor, die später schwächer wird. Molybdäns. Natron bei Lösung keine Veränderung; v. einem Tropfen Salpetersäure, einigen Augenblicken eine cor Salpetersäure, sowohl verdünnt Cytisin in der Kälte farblos orangegelbe Färbung ein.

Bezüglich der Nachweisungs, sowie bezüglich des *Lab* Cytisin erwies, verweisen wir

**Sanguinarin.** Einer Untersuchung von *Sanguinarin* entnehmen wir [1] wurde aus *Radix Sanguinaria* binirten Methode von Dana ben mit Alkohol (98 bis 99 p Abdestilliren des Alkohols, F stellt (2); diese erste Fällung noch sehr unrein und erscheint farben. Der Niederschlag v

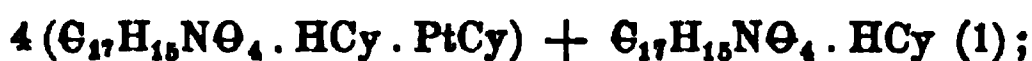
(1) J. pr. Chem. CVI, 385; Zeitsch. chim. [2] XIII, 275; Chem. Centr. der Wurzel fast kein Sanguinarin, d nische Säure gebunden ist und alle Essigsäuren, in Aether unlöslich sind.

Wasser gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet (er<sup>Sanguinarin.</sup> beträgt trocken 2 bis 2,46 pC. der lufttrockenen Wurzel), mit Aether erschöpft (in der Aetherlösung ist kein Puccin enthalten), die Lösung durch Filtriren über Knochenkohle möglichst entfärbt und Salzsäure eingeleitet. Der so erhaltene zinnoberrothe Niederschlag wird mit Aether gewaschen, getrocknet, in Wasser gelöst, mit Ammoniak wieder ausgefällt und durch zweimalige Wiederholung dieser Operation wird das Sanguinarin genügend rein erhalten. Das Sanguinarin, aus den Salzen abgeschieden, ist rein weiss, flockig bis käsig, nach dem Trocknen im Vacuum (neben Natronkalk über Schwefelsäure) oder bei 100° schwach graulich-weiss, erdig; es ist in Wasser nicht merklich löslich, etwas löslich in heissem verdünntem Ammoniak. Beim Erkalten der heiss gesättigten alkoholischen Lösung scheidet es sich in weissen warzenförmigen Krystallen oder durchsichtigen Nadeln ab, weniger leicht krystallisirt es aus Aether. Das im Vacuum getrocknete Sanguinarin ist frei von Krystallwasser; es schmilzt bei 160 bis 165, ohne vorher harzartig zu erweichen; höher erhitzt zersetzt es sich unter Aufblähen und Entweichen alkalischer Dämpfe. Es hat die Zusammensetzung  $C_{17}H_{15}NO_4$  (der Stickstoffgehalt liess sich durch Natronkalk nicht bestimmen, sondern es musste die absolute Bestimmung angewandt werden). — Das *salzs. Sanguinarin*  $C_{17}H_{15}NO_4 \cdot HCl + H_2O$  (vacuumtrocken) ist dicht, spröde, erscheint auch bei künstlichem Licht tief zinnoberroth und löst sich vollständig in Wasser und Alkohol. Bei 117° entweicht die Salzsäure unter Zersetzung und es bilden sich zwei neue, in Wasser unlösliche Körper, von denen der eine sich in concentrirter Essigsäure mit orangerother Farbe, in Aether jedoch nur unvollständig mit blauer Fluorescenz, der andere sich in kohlens. Natron mit leicht carminrother Farbe löst; beim Erhitzen in wässriger Lösung auf 150° und selbst beim Verdunsten stark saurer Lösungen zersetzt es sich ebenfalls. Es liefert ein Platindoppelsalz :

Sanguinarin.



das bei 110° sein Wasser verliert und durch Ausfällen der Lösung des salzs. Sanguinarins in absolutem Alkohol (1 : 1000) durch Platinchlorid als flockiger, licht orange-gelber, in kochendem Wasser merklich löslicher Niederschlag erhalten wird. Naschold erhielt auch noch Doppelsalze mit Platincyantür, Goldchlorid und Quecksilberjodid, darunter :



bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen. Das *schwefels. Sanguinarin* ist in Wasser nicht sehr löslich; diese in dicken Schichten rubinrothe Lösung wird nicht durch Alkohol, wohl aber durch Schwefelsäure gefällt. Die Darstellung eines Sanguinarin - Thonerdealauns gelang nicht.

Die Sanguinarinsalze werden durch kohlensäurefreie Alkalien weiß gefällt (Weinsäure verhindert die Fällung durch Ammoniak nicht); kohlens. Alkalien fällen schmutzig hellorange-gelb, Schwefelammonium weiß. Das salzs. Sanguinarin wird beim Kochen durch kohlens. Magnesia gefällt. Frisch gefällte Thonerde bleibt beim Kochen mit salzs. Sanguinarin unverändert, farblos; durch Bleiessig wird das Alkaloid aus den Lösungen abgeschieden. Das Sanguinarin löst sich bei 17° in 390 Th. Alkohol. Die ätherischen Lösungen scheinen lange übersättigt zu bleiben; beim raschen Verdunsten hinterbleibt das Sanguinarin durchsichtig terpentinartig, klebrig und verwandelt sich erst nach mehreren Tagen in warzenförmige Massen; beim Uebergießen mit Alkohol (98 bis 99 pC.) wird es sofort opak. Auch in Amylalkohol, Chloroform, Schwefelkohlen-

(1) Das angewandte Kaliumplatincyantür hatte die Formel  $KCyPtCy + H_2O$ .

stoff und Erdöläther ist es zu violett fluorescirenden Flüssigkeiten löslich. Die Lösungen der Salze zeigen die Fluorescenz nicht in so auffallender Weise. Das Sanguinarin dreht die Polarisationssebene nicht; die Lösungen des salzs. Salzes zeigten ähnliche Absorptionserscheinungen, wie Kaliumbichromat, ohne eigentliche Absorptionsstreifen. Das Sanguinarin macht beim Kochen mit Ammoniumchlorid oder -nitrat Ammoniak frei und bildet eine neue, in strohgelben Nadeln krystallisirende Verbindung, die mit Platincyankalium und Goldchlorid Doppelsalze bildet. Salpeters. Blei, schwefels. Kupfer und Chlorkupfer geben mit Sanguinarin krystallisirende gelbe Verbindungen. Normale Doppelsalze werden erhalten beim Versetzen der alkoholischen Lösung von salzs. Sanguinarin mit Quecksilberchlorid, Zinnchlorid, Zinkchlorid, Eisenchlorid, Antimonchlorid und Ferridcyankalium; dieselben sind orangegelb bis orangeroth und zum Theil krystallinisch. Filtrirt man eine wässrige Auflösung von schwefels. Sanguinarin durch Knochenkohle, so bleibt in derselben ein basisches Salz zurück und nur freie Schwefelsäure läuft ab. Auch Schweinsblase vermag verdünnten Auflösungen von salzs. Sanguinarin das Alkaloid vollständig zu entziehen. Die Lösung des salzs. Salzes wird durch Goldchlorid, Platinchlorid, Kaliumplatincyantür, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumzinkjodid, Phosphormolybdänsäure (im Ueberschuß), Kaliumbichromat, Pikrinsäure, Jod in Jodkalium gefällt; mit Kaliumchromat entsteht sofort, mit Tannin erst beim Schütteln Trübung, Leimlösung fällt nicht. Die Niederschläge sind gelb bis bräunlichroth. — Das Sanguinarin wird durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt, indem diese sich gelbroth, beim Erwärmen grünlichbraun bis dunkelgrau färbt. Salpetersäure (selbst rothe rauchende) zerstört die Basis nur schwierig; die anfänglich tief blutrothe Färbung macht beim Kochen und Abdampfen einer gelbrothen Platz und es entsteht eine krystallisirbare Nitrosäure. Beim Einleiten von Chlor in wässrige Lösung von schwefels. oder salzs.

1 entsteht ein orangegelbes  
gelbliche Filtrat reagirt  
m Kochen mit Natron A  
thält Chlor und scheint  
Säure zu besitzen; es ließ  
icht wieder in Sanguinar  
1 wird durch saures chrom  
t; beim Kochen mit Bleihy  
es ohne Ammoniakentwicl  
kelt unter diesen Umstände  
ein licht orangegelbes Fil  
1 Lösung von salpeters. S  
Kochen und Stehenlassen  
geres Kochen des schwef  
keine Spaltung ein, wohl  
arch stundenlanges Erhitze  
; alkoholischer Kalilösung  
lische Dämpfe auf und es  
essen farblose alkoholisch  
beim Verdünnen mit Was  
ntsteht eine farblose, viole  
der Goldchlorid nach eini  
orangegelben Niederschlag  
d aus saurer Lösung dur  
ether aufgenommen.

Flückiger (1) berichtet  
am und Wurzeln von *C*  
wo es hauptsächlich in der  
thalten ist. Zu seiner D  
nit Weingeist aus, destill  
mit Wasser zur Abscheid  
nit Aetznatron (in eben



(es löslich ist). Besser zieht man mit <sup>Bazin</sup> saurehaltigem Wasser aus. Das rohe Auflösen in Essigsäure und fractionirte Dan kann es auch in Wasser suspendiren, wobei es sich löst, filtriren und wieder ausfällen. Schließlich wird besser in Schwefelkohlenstoff gelöst. Setzt, stellt das Bazin ein sehr lockeres, feines weißes Pulver dar. Es löst sich in Schwefelkohlenstoff etwas langsam, in Amylalkohol, Benzol und besonders in Aceton. Es reagirt stark alkalisch. Es sinteren, verliert über Schwefelsäure 4,19 Wasser, sintert bei 145 bis 148° zu einer Masse zusammen und verflüssigt sich bei noch höherer Temperatur. Eine Lösung im vierfachen Gewicht in einer 25 MM. langen Säule des Wild'schen Polarisationsapparates dreht die Polarisationssebene um 10,5 nach rechts. In Essigsäure gelöst zeigt es folgende Fällungen: durch Brechweinstein, weisse flockige durch phosphors. Natron, salpeters. Jodkalium, Salmiak (mit Salzsäure), Silber, Quecksilberchlorid, Kaliumplatinchlorid, Niederschläge mit Ferro- und Ferrid-oxiden. Im Ueberschusse löslich und durch Ammoniumcarbonat fällbar. Schwefelcyankalium giebt ein gelbes Pulver, neutrales chromsaures Kali einen gelben Niederschlag, ein Oxid einen etwas dunkleren amorphen Niederschlag. Der Niederschlag mit Platincyankalium ist weisslich. Jodsäure bewirkt keine Fällung. Nach einiger Zeit erst Bräunung. Mit salpeters. Kali ist zwar in Wasser löslich, aber schwer. Das Kali, der mit neutralem chromsaurem Kali, der mit neutralem chromsaurem Kali, sehr schwer in überschüssigem Wasser löslich, zeigt, dass das Bazin mit Oxid identisch ist und nimmt Bödecker's



und durch Verdampfen desselben erhält <sup>Emetin.</sup> braunen Rückstand, dem man mit einer das Emetin entzieht; diese Lösung fällt der nöthigen Menge Ammoniak, da das in löslich ist, wascht mit Wasser aus und nach Digestion mit Aether von etwas Harz. (bei über 50° getrocknet) ist ein sehr bis weißliches Pulver, fast geruchlos und schmack; es schmilzt bei 70° zu einer zähen Flüssigkeit, bräunt sich etwas an der Luft zu zerfließen. Es löst sich bei 15° in Wasser zu einer gelblichen, alkalisch reagirenden Flüssigkeit. In reinem Alkohol und Chloroform in jedem Theile beim Verdunsten zu krystallisiren; in Aether und Oelen löst es sich nur äußerst wenig. In Ammoniak löst es sich sehr leicht, die Lösung verdunstet an der Luft; Ammoniak löst weniger als eine beträchtliche Menge. Mit Kalkmilch an der Luft ausgesetzt, färbt es sich gelblich Folge theilweiser Zersetzung oder beigemischter Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure nehmen das Emetin leicht auf und bilden Salze, in Wasser sehr leicht lösliche Salze. Emetin mit Emetin ein in Wasser sehr schwer löslich, erst voluminös, dann sich zu einer braunen Masse zusammenballend, unkristallisirbar. Emetin in 15° in 100 Th. Wasser und kann auch durch Zersetzung erhalten werden. Es giebt mit Emetinlösung und Jod in Jodkalium einen in Wasser schwer löslichen Niederschlag; Quecksilber-nquecksilberjodid bilden weiß, in Wasser schwer lösliche Verbindungen. Das Doppelchlorid ist hellgelb, löslich in Wasser und Alkohol. Das Emetin wird durch molybdänsäure und basisch-essigs. Blei gefällt. — Gestützt durch Analysen von Dumas und Pelletier

d die Säurebestimmungen de  
ydrochlorats berechnet Lefort



ie letzten Salze sind neutrale,  
cht lösliche braune Massen. —  
cht über 1 pC. Alkaloid.

Kocht man, nach A. Baey  
nem Gemenge von Fünffach-  
oroxchlorid mit Wasser, so s  
se Flocken ab, die sich beim  
i längerem Erwärmen zerset  
äunung. Baumwolle verhält  
gegen Schießbaumwolle mit e  
osphor und etwas Phosphorox  
h dieselbe ohne Bräunung in  
f. Verjagt man dieses und  
lorphosphor bei 170° durch e  
bleibt eine zähe farblose Flüs  
kalten zu einem spröden Gun  
r besitzt einen lange haftende  
or, ist in Aether und Alkoh  
unlöslich, beim Kochen dam  
d es hinterbleibt eine schmier  
e Substanz unter Bräunung bei  
off damit erhitzt, scheidet Jod

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11  
5; Bull. soc. chim. [2] XII, 292.

Ueber die Natur des Invertzuckers macht Maumené (1) Angaben, die von Dubrunfau bestritten werden. — Maumené stellte reinen dar, durch Waschen von farblosem Candis mit absolutem Alkohol, Auflösen im vier- bis fünfmal destillirten Wassers und Versetzen mit chender Salzsäure (zur Inversion von wenigstens hinreichend). Die Lösung wurde 3 bis 4 Stunden im Wasserbade erhitzt bis zur beginnenden Färbung durch Silberoxyd und dieses wieder durch Wasserstoff entfernt und die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Der so erhaltene, schwach bräunliche Zucker scheidet bald Krystalle von Glucose aus hellem Honig; er ist neutral, von äußerst süßem Geschmack und löst sich ohne jeglichen Rückstand. Die Scheidung der Glucose von der Levulose wird durch Zusatz von Zucker mit der nöthigen Menge Kochsalz vereinfacht. Die Lösung zuerst auf dem Wasserbad, dann mit Salzsäure im Vacuum concentrirt. Man erhält eine sehr hübsche Krystallisation von Chlornatriumglucose, die Mutterlauge selbst bei längerem Stehen keine Krystalle des Levulosats absetzt. Die Mutterlauge zeigt (nach verschiedenen Versuchen) 12,14 pC. Glucose enthalten. Maumené 87,86 pC. Levulose darin annehmen. Der Glucosatsatz aus Invertzucker stimmt in Zusammensetzung und Krystallform mit dem gewöhnlichen überein. Die Deversion oder Verminderung des Zuckers erfolgt (ungefähr) die Hälfte, doch tritt eine ständige Deversion schon in  $1\frac{3}{4}$  Stunden ein, ob die Lösung concentrirt oder nicht, während

(1) Compt. rend. LXIX, 1008, 1197, 1242; auch deutsch. chem. Ges. 1869, 744; Zeitschr. Chem. 1870, 141; Compt. rend. LXIX, 1151, 1866.

osat 7 Stunden erforderlich sind  
 ung der Glucose wurde dadurch  
 möglichst getrockneten Invertzu  
 uitmasse ausbreitete, die stets  
 — Das Chlornatriumglucosat w  
 40 bis 145° nicht verändert; dar  
 asig, verbreitet Geruch nach Car  
 Auf 180° erhalten, verliert es 16  
 si weitere Aequivalente, wodurch  
 Caramelin  $C_{12}H_4O_4$  übergeht. —  
 er Krystallisation Drehung nach  
 ch Deversion, wie reine Glucose  
 it aus dem Jahre 1856.) Er z  
 ewöhnlichen Zustand (mit der  
 ndern lässt sich auch nicht du  
 asserbad in linksdrehenden Zust  
 ung in den linksdrehenden Zustan  
 berst langsam vor sich gehen.  
 nfaut macht in Seiner Entgeg  
 keit der Bestimmungen durch A  
 ren aufmerksam, wogegen Ma  
 frecht halten zu müssen glaubt.  
 durch Salzsäure lässt (nach Ma  
 1 auch durch Schwefelsäure bew  
 rtzucker vor der Krystallisation  
 erstarrte die Masse wie ziemlic  
 s. Sie wurde mit Wasser verdün  
 ausgewaschen. (Das lösliche  
 nfaut das Glucosat, das unlös  
 lösliche Salz beträgt viel meh  
 lösliche. Hiernach wäre viel  
 vorhanden; und doch giebt B  
 tat stimme mit dem vorigen, w  
 halten haben will. Das lösliche S  
 nur theilweise zerlegt und di  
 nden Kalkes gelingt erst durch st

z. B. Oxalsäure, wobei eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit resultirt. Es besteht demnach aus zwei Kalkverbindungen: die eine könnte vielleicht als Verbindung mit Glucose oder einem anderen Zucker betrachtet werden, die andere scheint den Kalk an eine schon mehr säureartige Substanz gebunden zu enthalten. Das unlösliche Kalksalz läßt sich durch Kohlensäure völlig zerlegen und hinterläßt einen neutralen Syrup. Sämmtliche drei Zersetzungsproducte sind *ohne jegliche Wirkung auf polarisirtes Licht und reduciren Kupferoxyd nicht*. Jede Anwendung von Wärme ist bei den Producten aus dem löslichen Kalksalz indessen zu vermeiden, da sie sonst sich färben und auf die Kupferlösung einwirken; die Einwirkung wächst proportional mit der Färbung. Das Product des unlöslichen Kalksalzes wird beim Kochen, auch bei Zusatz von etwas Salzsäure, nicht verändert. Der kohlen. Kalk aus dem löslichen Salz war bläulich-grau gefärbt und gab beim Lösen in verdünnter Salzsäure eine dichroistische, optisch-inactive Flüssigkeit. Auch die *Fermentation électorale* Dubrunfaut's liefs sich nicht nachweisen.

In Seiner Entgegnung hierauf hält Dubrunfaut Seine Behauptungen über die Zusammensetzung des Invertzuckers aufrecht und giebt eine genauere Beschreibung der Trennung von Glucose und Levulose durch Kalk. Das unlösliche Levulosat krystallisirt gut in nadelförmigen Prismen mit doppeltem Brechungsvermögen; Wasser löst davon weniger als 0,003; sie sind in Wasser bei 40 bis 50°, noch mehr bei 100°, leicht zersetzbar.

Musculus (1) giebt Folgendes zur chemischen Constitution des Stärkmehls. Stärkmehl spaltet sich in Berührung mit Diastase in Traubenzucker (1 Th.) und Dextrin (2 Th.) (2). Doch ehe der Proceß so weit vorgeschritten

(1) Compt. rend. LXVIII, 1267; J. pharm. [4] X, 11; Zeitschr. Chem. 1869, 446. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1860, 502.

**Stärkmehl.** ist, daß Jod keine Färbung mehr hervorbringt, wo Jod violett oder rothviolett nimmt an, es habe sich hierbei *Dextrin*, Modification des Stärkmehls, gebildet. Um dieses Dextrin das Product einer ersten Spaltung durch Diastase wenigstens 2 Aeq. (?) zu lassen sich bilden, suchte Musculus vergebens eine Reaction bei gegebenem Zeitpunkte zu unterbrechen, in welcher sich dieses Dextrin nicht in wässriger Lösung löst. In löslichen Stärkmehl und dem andern, durch Jod gefärbten Dextrin vollständig trennen, doch gelang es auf folgende Weise es in unlöslichem Zustande zu erhalten. Man kocht Stärkmehl in geschlossenen Gefäßen mit der etwa ein Zehntel Wasser enthält, so bildet sich Traubenzucker ein in Wasser unlöslicher Rückstand, der ganz die Form des Stärkmehls bewahrt, als er in Jod röthlich gefärbt wird. In Wasser lösen sich die Theile theilweise, ohne Kleister zu bilden; die Lösung färbt Jod violett gefärbt. Mit Kartoffelstärke geht es noch besser. Mit kaltem Wasser von allen Salzen befreit, ist der Rückstand gelatinös; wenn er wird er hornartig. Er besteht größtentheils aus Dextrin, in Berührung mit Diastase löst er einen geringen Rest; es bilden sich hierbei Traubenzucker, dieses Dextrin wäre hiernach Stärketräuben Zucker und nicht demselben metamer. Erhöht man die Kartoffelstärke mit Eisessig, so erhält man neben Dextrin nur sehr wenig Traubenzucker, dieser tritt endlich als Glucosan ausgetreten; dasselbe findet eine Substitution von Gommeline (Leiocome) statt. In der bei Einwirkung von Diastase bleibt, bei der festesten Theilen der Amylumkörner; er ist eine Cellulose, färbt sich mit Jod gelblich-roth. Bei Befeuchtung mit concentrirter Schwefelsäure gleicht sehr der Amyloïdschubstanz, die man



Körper bei gewissen Krankheiten findet. Der Theil, den Diastase löst, scheint mit Glycogen identisch zu sein.

Dragendorff (1) stellt in ausführlichen Mittheilungen die über *Inulin* früher veröffentlichten Beobachtungen, sowie die Resultate Seiner Versuche zusammen. Er fand das Inulin nur in den Wurzeln der zur Familie der Synantheren gehörigen Pflanzen. Der Gehalt an Inulin wechselt sehr mit dem Alter der Wurzeln, ihrem Standort und der Zeit der Aufbewahrung derselben. In 100 Th. der bei 100° getrockneten Wurzeln fand Er folgende Mengen von Inulin : In *Inula Helenium* 22,3 bis 44,3; *Taraxacum officinale* 24,3; *Cichorium Intybus* 36,5; *Dahlia* 34 bis 42,5; *Carlina acaulis* 21,9; *Lappa tomentosa* 27,0; *Arnica montana* 9,7; *Helianthus annuus* 0. Zur Darstellung empfiehlt Er Georginenknollen zu zerreiben, den abgepressten Saft 18 Stunden stehen zu lassen und ihn hierauf fractionirt mit Weingeist zu fällen. Zuerst schlägt man durch Zusatz eines gleichen Volums Weingeist von 80 pC. fremde Stoffe nieder, filtrirt und fällt mit zwei weiteren Volumen Weingeist das Inulin aus. Man trocknet bei 30° in einem Luftstrom.

Das bei 120° getrocknete Inulin entsprach der Formel  $C_6H_{10}O_5$ ; es ist sehr hygroscopisch, geht aber keine bestimmte Verbindung mit Wasser ein (2).

Das Inulin verwandelt sich beim Erwärmen mit Wasser auf etwas über 50° in die lösliche Modification und scheidet sich aus dieser Lösung nur allmählig und zwar in Folge der Berührung mit Luft (darin suspendirter Staubtheile) ab. Eine solche Lösung verhält sich bei der Dialyse den colloidalen Körpern ähnlich (es diffundirt durch Pergamentpapier eine Lösung, welche nur 0,25 pC. Inulin enthält). Dragendorff nimmt hiernach an, daß das Inulin in

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. VIII, 429, 501, 551, 599, 651. —

(2) Vgl. Dubrunfaut, Jahresber. f. 1856, 673.

**Inulin.** zwei Modificationen existirt, einer krystallinen und einer amorph-leichtlöslichen, einander übergeführt werden können. 98 pC. löst bei 16° 0,023 pC. Inulin; dagegen einer Mischung von 1 Vol. Inulinlösung, Weingeist von 90° 0,1 Grm. Inulin. Das specifische Gewicht des trockenen Inulins ist 1,470.

Das Inulin verwandelt sich beim Erhitzen auf 100° in offenen Gefässen nicht in Zucker. In einer Röhre geht es beim Erhitzen mit Weingeist in linksdrehenden Zucker über. Gleichzeitig hierbei ein *Zwischenproduct*, welches dem Inulin ähnlich scheint, durch viel Weingeist harzig und in kaltem Wasser leicht löslich ist. Bei längerem Kochen die Fehling'sche Lösung scheint ferner optisch unwirksam zu sein und mit dem *Levulin* von G. Ville und Joulin. Ein Körper entsteht bei kürzerer Einwirkung noch ein *Metinulin* genanntes Product, welches in Weingeist gefällt wird und die Fehling'sche Lösung leichter als Inulin reducirt.

Ferrouillat und Savigny (2) hat *Esterverbindungen* des *Inulins* dargestellt. Sie fanden, daß das Inulin aus Alantwurzel (*Inula Eule*) die Molecularrotationsvermögen  $(\alpha) = -32^{\circ},5$  für Inulin aus Dahlie  $(\alpha) = -26^{\circ}$  besitzt. Durch Kochen von 1 Th. Inulin mit 1 Th. Anhydrid und 2 Th. Eisessig wurde eine nicht fällbare Lösung erhalten, welche mit Aether eine teigige Masse abschied. Nach Abfiltriren blieb eine hellgelbe amorphe Masse zurück.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1867, 741. — (2) C. R. Acad. Sci. Paris 1871; J. pr. Chem. CVII, 484; Chem. Centr. 1871, 117; Chem. 1869, 509; Bull. soc. chim. [2] XII, 209.

sehr leicht löslich war, bitter schmeckte und auch in Al-<sup>Inula.</sup>kohol sich löste. Durch Verseifen wurde darin 29 bis 30 pC. Acetyl gefunden (für beide Inulinarten). Es ist hiernach ein *Triacetylderivat*  $C_{12}H_{17}(C_2H_3O)_3O_{10}$ . Aus Dahlia-Inulin dargestellt ergab sich  $(\alpha) = -20$ ; für das Acetylproduct aus Inula-Inulin  $(\alpha) = -32^\circ$ .

Beim Kochen von Inulin aus Inula mit 2 Th. Essig-Anhydrid entstand eine weder durch Wasser noch durch Aether fällbare Lösung; sie wurde mit Wasser vermischt auf dem Wasserbad eingedampft, wobei ein in Wasser unlöslicher brauner Rückstand blieb. Er wurde in Weingeist gelöst, durch Thierkohle entfärbt und durch Verdunsten daraus als gelbliche amorphe Masse erhalten, welche (durch Verseifung bestimmt) 40 pC. Acetyl enthielt, entsprechend der Formel  $C_{12}H_{15}(C_2H_3O)_5O_{10}$ .  $(\alpha) = -25^\circ$ . Bei gleicher Behandlung gab Inulin aus Dahlia ein Product, welches 34 pC. Acetyl enthielt und ein Mol.-Rotationsvermögen  $(\alpha) = -14^\circ$  zeigte.

Durch Erhitzen von Inulin (aus Inula) mit 3 Th. Essig-Anhydrid zum Kochen wurde ein in Wasser unlösliches, in Weingeist lösliches Product erhalten, welches 48 pC. Acetyl enthielt, entsprechend der Formel  $C_{12}H_{13}(C_2H_3O)_7O_{10}$ ; es war schwach rechtsdrehend. Aus Dahlia-Inulin wurde bei gleicher Behandlung ein mehr rechtsdrehendes Product erhalten, welches 6 Aeq. Acetyl enthielt  $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_6O_{10}$ . Unter nahezu denselben Umständen wurde aus Inula-Inulin einmal ein durch Wasser unmittelbar fällbares Product erhalten, welches bei der Verseifung nahezu 8 Aeq. Acetyl ergab. Es ist nicht verständlich, wie die Verfasser hiernach zu dem Schluß gelangen, daß das Inulin aus Alantwurzel der Formel  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , das aus Dahlia dagegen der Formel  $C_{12}H_{20}O_{10}$  entspreche (Analysen sind nicht angegeben).

Durch Erhitzen von Inulin aus Dahlia mit 2 bis 3 Th. Essig-Anhydrid auf  $160^\circ$  (in verschlossenen Gefäßen) erhielten Sie ein in Wasser lösliches Acetylderivat, *rechts-*

hend ( $\alpha$ ) = + 55° und ein in Was  
( $\alpha$ ) = + 35°,5. In beiden Körp  
ung 35 pC. Acetyl. Das unlöslich  
eine harzartige, in Wasser unlö  
iche Masse von der Zusammenset  
rechtsdrehend (vgl. Schützenbe  
751). Inulin aus *Inula* gab hierbei  
sse und wenig rechtsdrehenden Syr

P. Schützenberger und Na  
r die *Acetyl-derivate der Kohlenhydr*  
*essigsäureanhydrid* darstellten. — *Cellu*  
*wedisches Filtrirpapier*) mit dem s  
wicht Essigsäureanhydrid auf 180°  
em dicken Syrup, der, in Wass  
cken von *Triacetylcellulose*  $C_6H$   
se löst sich nicht in Wasser, Alko  
gen in concentrirter Essigsäure und  
leicht unter Rückbildung von  
hr als drei Acetyle lassen sich nich  
a nur 2 Th. Anhydrid an und  
willt die Baumwolle auf, ohne sich  
no- und *Diacetylcellulose* bilden. —  
d mit einem Ueberschuß an Anl  
llt es auf, ohne sich zu lösen. I  
asser gewaschen, *Triacetylstärke*  
weisen amorph, in Wasser, *Es*  
*essigsäure* unlöslichen Körper, der J  
er Regeneration von Stärkmehl sich  
t man dagegen das Gemenge von  
rid auf 160°, so löst sich die aufg  
n erhält auf Wasserzusatz *Triacetylde*

(1) Compt. rend. LXVIII, 814; Ber. d. d  
, 556; Zeitschr. Chem. 1869, 264; Chem.  
chim. [2] XII, 107, 204.

Es ist weiß, amorph, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, aber löslich in Eisessig, und liefert beim Verseifen *Dextrin*. Es läßt sich auch direct aus Dextrin darstellen. — *Glycogen* mit überschüssiger wasserfreier Essigsäure auf 155° erhitzt, quillt auf, ohne sich zu lösen; man erhält beim Waschen mit Wasser amorphes weißes *Triacetyl-glycogen*  $C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$ , unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, Essigsäure, liefert beim Verseifen wieder Glycogen. — *Arabin* mit etwa 2 Th. Anhydrid auf 150° erhitzt, quillt auf, mit heißem Wasser und Alkohol gewaschen liefert die Masse *Diacetylarabin*  $C_6H_8(C_2H_3O)_2O_5$  als amorphes weißes, in heißem Wasser unlösliches Pulver, das beim Verseifen lösliches Arabin regeneriert. Bei Anwendung von überschüssigem Anhydrid und Erhitzen auf 180° bildet sich diesem völlig gleichendes *Triacetyl-arabin*. — *Inulin* liefert *Triacetylinulin*  $C_6H_7(C_2H_3O)_3O_5$ , löslich in Wasser, von bitterem Geschmack, gegen 110° zu einem Syrup schmelzend, der glasartig, durchsichtig und farblos erstarrt. Alkalien verseifen es unter Regeneration eines weißen, in Wasser unlöslichen und über 100° schmelzenden Körpers. — Essigsäureanhydrid wirkt auf Zuckerarten sehr energisch bei seinem Siedepunkt ein. Das Acetyl läßt sich durch Verseifen mit Wasser bei 160° bestimmen. *Traubenzucker* mit 2½ Th. Anhydrid im offenen Gefäß erhitzt, liefert *Diacetyltraubenzucker*  $C_6H_{10}(C_2H_3O)_2O_5$  als feste farblose Masse, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Essigsäure, von sehr bitterem Geschmack, über 100° schmelzend. Erhitzt man dieses Product von Neuem mit etwa seinem doppelten Gewicht Anhydrid auf 140°, so erhält man *Triacetyltraubenzucker*, in reinem Wasser wenig, dagegen in essigsäurehaltigem Wasser, Alkohol und Aether löslich. Erhitzt man dieses Product wieder mit viel überschüssigem Anhydrid 24 Stunden auf 160°, so erhält man ein in essigsäurehaltigem Wasser unlösliches Product, das nach der Analyse *Octoacetylrohrzucker*  $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$  [möglicherweise auch *Tetracetyltraubenzucker*  $C_6H_8(C_2H_3O)_4O_6$ ]

Acetyl-derivate  
des Kohlenhydrate.

ist (1). *Rohrzucker* liefert unter gleicher Bedingung das selbe Product (das Rotationsvermögen prüft). *Milchsucker* mit Essigsäure erhitzt löst sich; das Product liefert eine schleimige, rasch pulverig werdende Masse, die bei 52° wieder weich wird und dieselbe Eigenschaften wie das vorige Derivat hat.

Acetyl-  
derivate  
des Mannit.

Im Anschluß an die vorhergehenden Untersuchungen untersuchte E. Grange (2) die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Mannit. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, das 10 bis 12 Theile löste sich der Mannit allmählig; die beim Erkalten zu einer anscheinend zähen Masse, die über Asbest filtrirt, mit absolutem Alkohol gewaschen wurde, und es blieb eine feste, leichte, weißliche Masse, die in Alkohol kaum löslich, woraus sie sich in Aether unlöslich, löslich in Essigsäure und Wasser, von schwach zuckerartigem Geschmack war. Sie ist sehr schwach rechtsdrehend. Im Vacuum oder bei 120° getrocknet, hatte sie die Formel  $C_{12}H_{22}(C_2H_3O)_4O_{10}$ . Auf 120° erhitzt, unter Abgabe weißer Dämpfe und unter Bildung einer amorphen, festen und durchsichtigen Masse überlassen, wieder in die ursprüngliche Form übergehend. Bei der Verseifung erhält man eine zuckerartige Masse, die mit Berthe'schem Mannit zu sein scheint, dessen Formel  $C_{12}H_{24}O_{10}$  sein dürfte. — Läßt man die Einwirkung von Essigsäureanhydrid andauern, so erhält man

(1) Vgl. Bemerkungen von Fittig, Z. Chem. (Anmerk.). — (2) Compt. rend. LXVIII, 1869, 448; Chem. Centr. 1869, 688; Bull. soc. ch.

aus dem Wasser weisse Krystallkörner von *Hexacetylmannit*  $C_6H_8(C_2H_3O)_6O_6$  fällt. Sie wurden aus Wasser und Alkohol umkrystallisirt und zeigten kein Rotationsvermögen; die Substanz schmilzt gegen  $100^\circ$  und erstarrt zu einer krystallinischen Masse. Die essigsäurehaltige Mutterlauge gab beim Eindampfen einen farblosen durchsichtigen Syrup, fast fest, von stark bitterem Geschmack, sehr löslich in Wasser, Essigsäure und Alkohol, stark rechtsdrehend ( $\alpha = 22^\circ 60$ ). Er scheint mit Berthelot's *Essigsäuremannitan* identisch; die Analyse führte zur Formel  $C_6H_8(C_2H_3O)_4O_4$ .

R. v. Fellenberg (1) erhielt aus Morin- und Eichen-gerbsäure bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid Essigsäureverbindungen, die den von Schützenberger beschriebenen ganz analog sind. Acetylverbindungen der Gerbsäure.

W. F. Gintl (2) zeigte, daß *Pyroxylin* durch concentrirte Schwefelsäure *in der Kälte* vollständig in Salpetersäurehydrat und eine gepaarte Schwefelsäure, mit größter Wahrscheinlichkeit Braconnot's *Holzschwefelsäure*, zerlegt wird. Er betrachtet hiernach das *Pyroxylin*, wie dies gewöhnlich geschieht, als einen Salpetersäureäther  $C_6H_9O_8.(NO_3)_3$ . Pyroxylin.

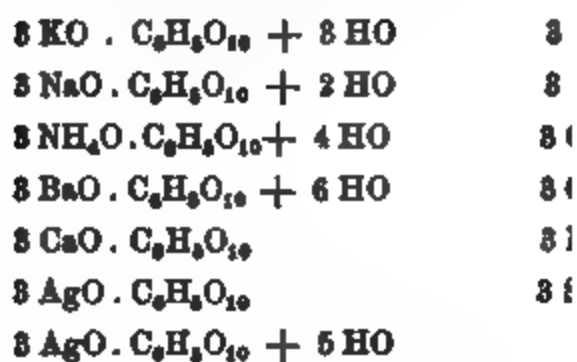
G. Felsko (3) stellte die *Gummisäure* nach dem von Reichardt (4) angegebenen Verfahren aus Traubenzucker dar, und analysirte sie selbst und einige Salze. Für die krystallisirte Säure giebt Er die Formel  $C_6H_5O_{10}$ ; sie verliert bei  $110^\circ$  nicht an Gewicht, zwischen  $110$  und  $120^\circ$  entwickelt sie brenzliche Dämpfe. Die flüssige, über Chlorcalcium eingetrocknete Säure enthält 9 HO mehr. Gummisäure.

In den Salzen der Säure wurde fast stets nur der Gehalt an Basen durch die Analysen ausgemittelt und die

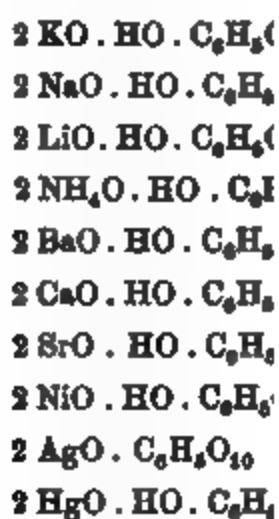
(1) Chem. Centr. 1869, 797. — (2) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LIX, 809; J. pr. Chem. CVII, 478; Zeitschr. Chem. 1869, 703. — (3) Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 356; Zeitschr. Chem. 1869, 228; Bull. soc. chim. [2] XII, 325. — (4) Jahresber. f. 1863, 575.

Formel daraus, unter Zurechnung nöthigen Menge von 1 directe Bestimmung des Wasse wurde nicht vorgenommen.

Als *neutrale* Salze werden 1



Als *saure* Salze wurden be



Die krystallisirte Säure w bezeichnet. Sie wirkt circular. Mit Ausnahme der zum Theil 1 sind sämmtliche übrigen Salze f

Die von A. Claus (1) darg bezeichnete Säure hält E. Reich Zersetzungsproduct der Gummis

(1) Jahresber. f. 1868, 760. — ( 869.



enberg (1) versuchte die Synthese von <sup>Glucosiden</sup> mittelst der Acetyl-derivate der Zuckerarten

Erhitzt man ein Gemenge von *Saligenin*- $\text{O}_2$  und Triacetyltraubenzucker in Benzolpunkt, so bildet sich Monoacetylsaliretin, Zucker-Natrium (oder ein analoges) und in geringer Menge ein in Wasser,

lösliches Product, das durch Bleiessig in verdünnte Schwefelsäure glatt in Salinenzucker zerfällt. Wendet man statt der Acetylverbindung des Trauben- oder Rohrzucker die gleichen Reactionen. Bessere

man durch Erhitzen von Acetyltraubenbleiverbindung des Saligenins bei Gegen-

— Erhitzt man eine wässrige Lösung von Zucker mit der Bleiverbindung des Rhamnos bildet sich essigs. Blei und ein Glucosid, und Alkohol löslich ist und mit Alaun gelb färbt. Das Glucosid fällt mit dem Ar und wird durch Schwefelwasserstoff in

Durch verdünnte Mineralsäuren wird es zerlegt und Rhamnetin zerlegt. — Die Essig-derivate der Zuckerarten, des Amygdalins, Salicins, beim Erhitzen mit einer wässrigen essigs. Natron essigs. Natron und die ent-  
zoensäurederivate.

2) hat in dem *Arbutin* ähnliche Substitu-<sup>Arbutin</sup>tionen, wie in dem Salicin (vgl. diesen Bericht). Erwärmen mit Acetylchlorid oder -Anhydrid, Ersetzung des Acetyls mit grosser Leichtig-

LXIX, 350; Zeitschr. Chem. 1869, 632; Chem. all. soc. chim. [2] XII, 200. — (2) Ann. Chem. kurze Anzeige Zeitschr. Chem. 1869, 519; Chem. [1]; Bull. soc. chim. [2] XIII, 248.

**Arbutin-**keit, und die Reindarstellung, wie bei Salicin,  $C_{12}H_{11}O_7(C_2H_5O)_5$  in weißlich in Wasser, ziemlich in Weingeist sind. Durch Weingeist zersetzt es sich in Hydrochinon. Durch Benzoylchlorid, zuletzt  $C_{12}H_{11}O_7(C_7H_5O)_5$  als sauren. Es löst sich nicht in dem Alkohol nur wenig in geringer Menge Dioxon in Aether gelöst erhalten wird. Durch Erhitzen darin noch 3 At. Wasser

Durch Erhitzen von zum Kochen, Zusatz von Aetherlösung erhält man Wasser gewaschen und kristallisiert, kleine hellgelbe  $C_{12}H_9(NO_2)_3O_7(C_2H_5O)_5$  wenig in Aether und kaltem Weingeist löslich. In Salzsäure Dinitroarbutin löst sich auf, eben so löst es sich in basisch-essigs. Blei giebt Niederschlag, der beim Erhitzen krystallinisch ausfällt. Schmelzpunkt zwischen 54 und 64 pC.

Das Arbutin wird in 50 bis 60° erwärmten Wasser gelbe Lösung, die beim Abkühlen färbt, auf Zusatz von Weingeist abscheidet. Ihre Zusammensetzung  $C_{24}H_{20}O_{14}$ , wonach sie als Dimer angesehen werden können. Sie schmeckt

### Kohlenhydrate und Ähnliches.

ein Acetylderivat. Durch Zink und verdünnte Salzsäure erfolgt Rückbildung von Arbutin.

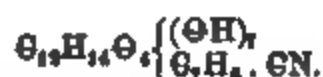
Arbutin färbt sich mit verdünntem Eisenchlorid. Die beschriebenen Derivate zeigen diese Reactionen.

Zum Nachweis des Arbutins behandelt Schiffs zwei Tropfen concentrirter Salpetersäure mit 4 CC. Weingeist und  $\frac{1}{2}$  CC. Schwefelsäure. Nach einiger Zeit, verdünnt mit Wasser und übersättigt mit Ammoniak, worauf die violette Färbung des Dinaphtyls hervortritt.

Schiff drückt die Constitution des Arbutins durch die Formel  $\text{C}_6\text{H}_7(\text{OH})_4\text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$  aus.

In der folgenden Abhandlung entwickelt H. Schiff seine Ansichten über die Constitution des Amygdalins und sucht die Ursache zur Begründung derselben mit. Als Resultat schlägt Er vor :

$\text{H}_7\text{O}(\text{OH})_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_7(\text{OH})_3\text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{ON}$ ,  
wobei :



Kochen von Amygdalin mit Essiganzhydrid, Abdampfen und Verdunsten der Lösung erhält man ein weisses Pulver, welches durch Behandlung mit Wasser von Amygdalin befreit und aus kochendem Wasser umkrystallisirt, in langen seideglänzenden weissen Nadeln erhalten werden. Es ist *Heptacetylamygdalin*  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O} \cdot (\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_7$ ; in Wasser ist es unlöslich, in Alkoholen leicht löslich.

Schwefelsäure färbt es sich, wie das Amygdalin.

Bei der Darstellung entstehen auch noch weisse

Precker, im Jahresber. f. 1861, 772. — (2) Ann. Chem. 1861, 337; kurze Mittheil. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1861, 1236; Zeitschr. Chem. 1869, 708; C. 1869, 519.

**Amygdalin.** vollständig acetylrte Amygdaline unlöslich zurückbleiben. Durch nem Amygdalin mit Benzoylchlorid ein, bei 70 bis 80° erhält man ein Tribenzoylamygdalin als weisse, in Wasser unlösliche Masse.

Amygdalin und Phosphorchlorid beim Erhitzen zunächst den Geruch entweicht Salzsäure und es destillirt kein Benzoylchlorid. Der harzige Rückstand beim Erhitzen mit Wasser Bittermandelhaltiges Oel, vielleicht Chlorobenzol. Amygdaline geben mit Phosphorchlorid. Amygdalin giebt mit Wasseriger Lösung ein braunes Oel, ohne Bildung von Benzoësäure. Hierbei Benzoësäure. Anilin wirkt bis 180° allmähig ein; durch Befällen mit Aether erhält man ein Oel das nach Schiff der Formel  $C_{26}H_{20}O_2$  entspricht. In Wasser ist es löslich, zerfällt ab Anilin und Amygdalin. Schiff'sches Anilinrest in den Glycoserest *Amygdalinsäure* schlägt Schiff'sches Anilin ab indem das Glied CN des Amygdalins wird. Er erhielt sie als weisse krystallin aufgeblasenen Chlorcalcium ähnelnden von Amygdalinsäure mit überdestilliren des Ueberschusses terpenartige gelbe Masse von Wasser behandelt, in heissem Wasser wieder ausgefällt wird.

*Heptacetylamygdalinsäure*  $C_{12}H_{14}O_7$

weisses, stärkeartiges Pulver ziemlich löslich in Aether, sehr

chdem sie bei 110° geschmolzen ist, erstarrt sie <sup>Amygdala.</sup>

Bei der Zerlegung mit Normalalkali verbraucht  
al derselben 8 Aeq. Alkali. Durch Barytwasser  
chon bei gelindem Erwärmen vollständig in essigs.  
dalins. Baryt verwandelt.

Behandlung von Amygdalinsäure mit Essigan-  
i 80° und Versetzen mit Wasser scheidet sich  
e harzartige Masse aus, welche in wenig Alkohol  
urch Verdunsten im Vacuum als weisse, silber-  
, blätterige, spröde Glasmasse erhalten wird.  
*acetylamygdalinsäure*  $C_{12}H_{14}O_4(ΘH)_2(ΘC_2H_3Θ)_4$ .  
 $H+H_2Θ$ . Das Wasser entweicht unter beginnender  
; bei 100°. Sie ist in Wasser etwas löslich, viel  
i Weingeist oder Aether.

schiff (1) hat auch die Constitution des *Phlorid-* <sup>Phloretida.</sup>

Versuche zu ermitteln gesucht. Zunächst fand  
das Phloretin nach dem Kochen mit Acetylchlorid  
ydrid auf Zusatz von Wasser eine gelbe harz-  
se abscheidet, welche, in Weingeist gelöst und  
kohle entfärbt, durch Eingiessen in Wasser farb-  
n wird. Ihre Zusammensetzung  $C_{15}H_{12}(C_2H_3Θ)_2Θ_2$   
sigt, daß sie wasserhaltiges *Diacetylphloretin* ist.  
er entweicht erst bei beginnender Zersetzung.  
hitzen mit Essiganhydrid zum Kochen, Ein-  
nd Trocknen unter der Luftpumpe erhält man  
dung wasserfrei als sprödes Glas. Es ist kaum  
Wasser, sehr löslich in Weingeist, wenig in  
Durch Normalalkali gemessen, erforderte das  
ler Verbindung 3 Aeq. Alkali, enthielt also  
cetyl. Die Formel des Phloretins ist daher  
 $1.Θ.C_6H_5.6Θ_2H$ . Für das Phloridzin entwickelt  
sch die Formel :

Ubrl. Ann. Chem. Pharm. CLVI, 1; kurze Mittheil. Zeitschr.  
708; Chem. Centr. 1870, 738; Ber. d. deutsch. chem. Ges.  
Compt. rend. LXIX, 1286.

$C_6H_5O \cdot (OH)_4 \cdot O \cdot C_6H_5(OH) \cdot O \cdot C_6H_5$   
gerem Kochen von Essig-anhyd  
Wasser ein gefärbtes Harz ab,  
mit Thierkohle entfärbt und d  
ilt wird. Das so erhaltene 1  
 $(H_2O)_5O_{10} + H_2O$  ist eine po  
Wasser fast unlöslich, viel l  
Weingeist. Das Wassermolecul  
Temperatur unter beginnender  
desselben sättigt 6 Aeq. Alkali;  
cetyl. Lässt man Acetanhydrid  
wirken, so erhält man Triacet  
gleichend, doch weniger in Ae  
löslich. Bei gewöhnlicher Tem.  
Acetylphloridzin  $C_{31}H_{33}(C_2H_5O$   
Crystallpulver, in Wasser und

langsamem Erhitzen von Penta  
nilzt es unter Entwicklung v  
1 roth. Der Gewichtsverlust (3  
Acetylanhydrid und 1 Mol. W  
as beim Erkalten erstarrte Acety  
Glas. Dasselbe lässt sich du  
ydrid mit Rugin (Caramel des  
Man fällt es aus der brat  
us.

ch Erhitzen von Anilin und tri  
oder 200°, Sättigen mit verdünnt  
der abgeschiedenen braunen  
Weingeist und Füllen mit Wa  
1 mit Aether, erhält man ein  
ndianilid  $C_6H_7(NC_6H_5)(OH)_4 \cdot O \cdot$   
 $\cdot C_6H_5$ . Dasselbe schmilzt bei  
erliert 1 Mol. Wasser und erst  
. Bei 170° entweicht unter br  
. weiteres Molecul Wasser.

Eine Lösung von Phloretin in Anilin gab nach dem Erhitzen auf  $170^{\circ}$ , bei gleicher Behandlung wie oben, ein scharlachrothes Pulver von *Phloretinanilid*  $C_6H_3(ΘH)_2 \cdot Θ \cdot C_6H_5 \cdot CΘ \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Es ist in Aether und Wasser kaum löslich; Weingeist löst es mit tief orangerother Farbe.

Das Phloridzin wird durch Benzoylchlorid bei  $80^{\circ}$  in *Tribenzoylphloridzin*  $C_{21}H_{21}(C_7H_5Θ)_3Θ_{10}$  verwandelt. Durch Auskochen mit Wasser, Lösen in Weingeist und Fällen mit Wasser wurde es als stärkmehlartiges weißes Pulver erhalten. Es ist in Weingeist und in Aether löslich.

Aus den vorhergehenden Untersuchungen schließt Schiff, daß die Glycose fünfmal  $ΘH$  enthält, wovon *eines* eine andere chemische Function als die übrigen hat, und giebt ihr daher die Formel :



H. Schiff (1) stellte verschiedene *Benzoyl-* und *Benzoësal-* Acetylderivate des *Salicins* dar. Eine Mischung von 10 Grm. trockenem Salicin und 40 Grm. Benzoylchlorid wurde in Gefäßen mit flachem Boden erst bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden stehen gelassen, dann einen Tag auf  $40^{\circ}$  und zwei Tage allmähig höher bis  $80^{\circ}$  erwärmt. Die halbflüssige Masse wurde hierauf mit Aether ausgezogen, der Aether im Wasserbad verdampft und im luftverdünnten Raum bei  $110^{\circ}$  der größte Theil des Benzoylchlorids abdestillirt. Der hierbei bleibende Rückstand der ätherischen Lösung wird mit viel Wasser vermischt und wiederholt damit ausgekocht. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt Benzoëssäure; durch Verdampfen derselben und Behandeln des trockenen Rückstandes mit Aether blieben Krystalle von *Monobenzoylsalicin* ungelöst.

(1) Ann. Chem. Pharm. CLIV, 1; kurze Anzeige Zeitschr. Chem. 1869, 1, 51; Bull. soc. chim. [2] XII, 404; Chem. Centr. 1870, 477, 488.

Benzoesäure.

Der in kochendem Wasserstand der Aetherlösung enthaltene salicinen.

Dieselben Benzoylsalicine sammenschmelzen von getrocknetem anhydrid darstellen.

Das so erhaltene Monobenzoylsalicin (trocken) zeigte sich mit dem benzoëartigen Geruch unterscheidet sich bei 15° in 2420 Th.; bei 100°

Behandelt man obiges Gemisch mit absolutem Aether, so löst es sich während hauptsächlich Dibenzoylsalicin. Durch kochendes Wasser lässt sich salicin befreien. Durch wiederholtes Waschen mit Weingeist und Eintragen in Wasser wird es rein, in Gestalt weißer Flocken erhalten, welche eine feste Masse bilden. Es ist kaum in Wasser löslich; in Aether löst es sich etwas.

Das Tetrabenzoylsalicin  $C_{44}H_{28}O_8$  ist schmelzbar, erstarrt zu einer weißen Masse. In Weingeist und in Aether unlöslich in Wasser.

Acetylsalicin.

Acetylchlorid verhält sich gegen das Benzoylchlorid. Beim Erhitzen tritt die Reaction unter Entwicklung von HCl ein, es entsteht Tetracetylsalicin  $C_{24}H_{16}O_8$ , ein öliges Acetylchlorid ab, welches in Aether und krystallisirt aus. Die Darstellung durch Erhitzen des salicins mit Essig-anhydrid auf 100° liefert glänzende Nadeln von schwacher Löslichkeit in Wasser, wenig in Aether, leicht in kochendem Weingeist. Mit Magnesiahydrat wird die



eine ihr entsprechende Menge von Magnesia geht in Lösung. Auf diese Weise bestimmte Schiff, daß die Verbindung 37,8 pC. Acetyl, entsprechend der Formel  $C_{13}H_{14}(C_2H_3O)_4O_7$  enthält.

Die Angaben von Moitessier (1), daß das Tetracetosalicin mit Acetylchlorid eine krystallisirbare Verbindung gebe, konnte Schiff nicht bestätigen.

*Monochlorsalicin* verhält sich gegen Acetylchlorid dem Salicin analog; es entsteht hierbei eine Tetracetoverbindung  $C_{13}H_{13}Cl(C_2H_3O)_4O_7$ , welche in farblosen Nadeln krystallisirt und in Weingeist schwieriger als die vorige Verbindung sich löst.

Schiff theilt ferner Seine Erfahrungen mit, daß von <sup>Helicin.</sup> Untersalpetersäure gänzlich freie Salpetersäure von 12° B. das Salicin nicht in Helicin verwandelt und überhaupt nicht angreift. Für eine gute Ausbeute an Helicin ist es ferner nöthig, flache Gefäße und eine höchstens 1½ Centimeter hohe Schichte anzuwenden, sowie die Menge in kleinere Portionen zu vertheilen (je 10 Grm. Salicin und 80 Grm. Säure von 12° B., welche etwas Untersalpetersäure enthält). Nach vier bis fünf Stunden ist bei 25 bis 30° die Reaction vollendet.

Acetylchlorid oder -Anhydrid lösen bei gelindem Erwärmen Helicin zu einer gelben Flüssigkeit auf; nach dem Erwärmen auf 60 bis 70° versetzt man mit Aether, verdampft die Lösung und scheidet durch Zusatz von Wasser *Tetracetohelein*  $C_{13}H_{13}O_7(C_2H_3O)_4$  ab, welches aus heißem Weingeist in langen seidenglänzenden Nadeln krystallisirt. Es ist nicht in Wasser, wenig in Aether oder kaltem Weingeist, reichlich in heißem löslich.

Durch Behandlung von Helicin mit Benzoylchlorid erhält man bei 60° hauptsächlich *Monobenzohelin*  $C_{13}H_{15}O_7(C_7H_5O)$ , bei 160° *Tetrabenzohelin*  $C_{13}H_{13}O_7(C_7H_5O)_4$ .

(1) Jahresber. f. 1866, 676.

<sup>1a</sup> Ersteres wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Es wird durch Natriumswandelt. (Das Helicin selbst löst mit Zink und verdünnter Schwefel Salicin zurück verwandeln.) Das gelbliche Harz, unlöslich in Wasser oder Aether.

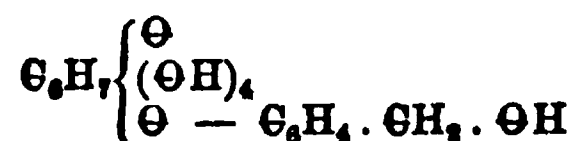
*Helicoidin* löst sich bei 100° in Aether und liefert *Acetohelicoidin* amorphe weisse Masse, welche allmählich sich verwandelt. Es schmilzt bei 100° in Wasser, leicht löslich in Aether oder

Ueber die Verbindungen des Helicins mit Helicin entnehmen wir der Abhandlung von G. M. (1868) folgendes. Durch gelindes Erwärmen mit verdünnter Essigsäure ausziehen und Fällen mit Wasser erhält man *Glycosalhydran*. Durch Eindampfen der weingeistigen Lösung und Trocknen bei 100° wird die Verbindung in amorphen Blättchen erhalten, allmählich grün färben. *Toluidin* und *Helicin*. Erhitzt man es mit Wasser zum Kochen, so erhält man eine Verbindung, welche wie oben behandelt *Glycanilo* giebt, das dem vorigen Anilid sich dagegen obige Toluidinverbindung erhält man ein Amid, das gleichzeitig *Toluidin* enthält. Die Acetylverbindungen des Helicins bilden analoge Amide. Von Tetracetohelicin mit Anilin aus, so wird als leimartige gelbe Masse, (nach der Reinigung als ein gelbliches Pulver erhalten, welches wenig in Aether löslich ist. Es ist Tetracetohelicianilid C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. In gleicher Weise wie das Anilin ver-

Erhitzt man das vorhergehende Anilid mit Toluidin <sup>Helicin.</sup> längere Zeit auf 170°, so erhält man eine braune Masse, welche gereinigt dunkelgelbe Flocken bildet. Es ist *Tetracetohelecinanilotoluid*  $C_{34}H_{36}N_2O_9$ . Beim Kochen mit Magnesia treten nur 2 At. Acetyl aus, während Acettoluid und Acetanilid entstehen. Auch die Benzohelicine bilden analoge Amide, welche jedoch nicht rein dargestellt wurden. Sie sind sämtlich unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist oder Aether.

Auch das Helicoïdin wirkt auf Anilin ein; nach beendigter Reaction bei 60 bis 80° und Reinigung des Productes wie oben, erhält man eine gelbe amorphe Masse von *Helicoïdinanilid*  $C_{26}H_{34}O_{12}(NC_6H_5)_2$ . Durch Erhitzen mit Anilin auf 200° werden noch weitere Sauerstoffatome durch den Anilinrest ersetzt, doch ist die Einwirkung langsam. Beim Erhitzen von Salicin mit Anilin oder Toluidin erhält man braune amorphe kohleartige Körper, aus welchen sich kein Salicin wieder erhalten läßt.

Ausgehend von der Formel der Glycose  $C_6H_7\left\{\begin{smallmatrix} \Theta \\ (\Theta H)_5 \end{smallmatrix}\right.$  giebt Schiff dem Salicin die Formel :



und nimmt an, daß in dem Populin das Radical Benzoyl als Vertreter für Wasserstoff in den Glycoserest eingetreten sei. Bei den Aniliden wurde zunächst der Sauerstoff des Salicylrestes durch  $(NC_6H_5)$  ersetzt, dann aber bei weiterer Einwirkung auch  $\Theta$  des Glycoserestes in gleicher Weise ersetzt.

A. Faust (1) zog Faulbaumrinde nach einander mit <sup>Frangulin.</sup> reinem, ammoniakalischem und ätznatronhaltigem Wasser aus und erhielt mit reinem Wasser *Frangulin* [Kubly's

(1) N. Jahrb. Pharm. XXXI, 276; Arch. Pharm. CXXXVII, 8; Zeitschr. Chem. 1869, 17.

**Frangula.** Avornin (1)] und Kubly's moniakalischem Frangulin u haltigem hauptsächlich letzter Einwirkung betrachtet. Den mel  $C_{20}H_{20}O_{10}$ . Es bildet kr 226° schmelzen (Frangulin v 225°). Der gelbe Niederschl Lösungen durch Säuren ents Beim Kochen der alkoholi spaltet es sich in Zucker (die beim Verdünnen mit W durch Kochen mit ätznatron entzogene Frangulinsäure C Salzsäure ausgefällt, in Alk fällt. Durch Zerlegung mi isolirt, bildet sie eine gelt Alkohol krystallisirt rothe, Nadeln, ist leicht löslich in löslich in Wasser, etwas in löst sich in Alkalien und Am wird durch Salzsäure wiede bei 248 bis 250°. Die ammon alkalische Erden und Metallsal schön roth. Durch Salpeter fällt in alkoholischer Lösung  $D_2$  (? die Analysen differiren mi stoff um  $2\frac{1}{2}$ , im Brom um Anwesenheit von Monobromfi in Alkohol sehr schwerlöslic leichte, aus mikroskopischen Krystallmasse. — Aus den R der Frangulinsäure wurde  $C_{18}H_{18}O_8 + 2H_2O$  bezeichn

(1) Jahresber. f. 1866, 707. — mit der sie völlig übereinstimmt.

Bezüglich der Nachweisung der Faulbaumrinde in Auszügen ist die Abhandlung zu vergleichen.

W. Stein (1) hat Seine Untersuchung (2) über die <sup>Rhamnetin.</sup> Farbstoffe der Rhamnusbeeren fortgesetzt und kommt dabei zu folgenden Resultaten. Das Rhamnetin ist identisch oder wenigstens isomer mit *Quercetin*. Das bei der Spaltung des Rhamnins sich bildende Rhamningummi färbt sich beim Erhitzen auf 100° braun, nimmt bitteren Geschmack an und riecht nach Caramel; es ist in Wasser und wässerigem Weingeist löslich, in Aether und absolutem Alkohol scheinbar unlöslich. Die Lösungen werden durch Bleizucker und Bleiessig nicht gefällt. Das Rhamnin ist nicht identisch mit Quercitrin und ein Polyglucosid. Für das Rhamningummi berechnet Er die Formel  $C_{12}H_{22}O_9$ .

Fr. Rochleder (3) bestätigt durch neue Analysen <sup>Eigenthümliche Pflanzenstoffe und Pflanzenanalysen. Rhabarber.</sup> die von Gerhardt (4) gegebene Formel der *Chrysophansäure*  $C_{14}H_{10}O_4$  für die bei 110 bis 115° getrocknete Säure. Die bei 100° getrocknete Säure hält noch etwas Wasser (etwa  $\frac{1}{4}$  Mol.) zurück.

Zur Trennung der Chrysophansäure aus Rhabarber von beigemengtem *Emodin* (5) kocht Rochleder das Gemenge beider mit Sodalösung, wobei nur letzteres in Lösung geht und durch Säuren gefällt werden kann. Durch Umkrystallisiren aus 80procentigem Weingeist wird es in hellgelben Krystallen mit einem Stich ins Orangefarbige

(1) J. pr. Chem. CVI, 1; Zeitschr. Chem. 1869, 567. — (2) Jahresber. f. 1868, 777. — (3) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LX, 156; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 373; J. pr. Chem. CVII, 374; Zeitschr. Chem. 1869, 576; Chem. Centr. 1869, 751. — (4) *Traité de chimie* III, 787. — (5) Jahresber. f. 1857, 517.

erhalten. Die Zusammensetzung des bei 115° getrockneten Emodins entspricht der Formel  $C_{40}H_{30}O_{13}$ . Es löst sich auch in wässerigem Ammoniak, wodurch es gleichfalls von der Chrysophansäure sich unterscheidet.

Patellar-  
säure.

C. H. Weigelt (1) isolirte aus der *Parmelia scruposa* (*Patellaria scrup.*) eine neue Flechtensäure, die *Patellar-säure*. Sie wurde durch Extraction mit Aether gewonnen und mehrmals aus Aether umkrystallisirt. Sie bildet mikrokry-  
stallinische, verfilzte, schneeweiße Aggregate, von schwachem Flechtengeruch, intensiv bitterem Geschmack und saurer Reaction. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel :  $C_{17}H_{20}O_{10}$ . Sie ist unlöslich in Wasser, Essigsäure, Salzsäure, Glycerin, Terpentinöl, schwerlöslich in Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol, Aether und Chloroform. Manchmal krystallisirt sie in weissen biegsamen Nadeln. Aus alkoholischer Lösung wird sie durch Wasser, aus den Salzen durch Salzsäure weißflockig gefällt. Die Lösungen färben sich an der Luft rasch gelb bis roth. In Ammoniak löst sich die Säure mit citrongelber bis olivengrüner Farbe; das Ammoniaksalz zersetzt sich bald unter Bildung von Orcin und Orcein. Concentrirte Schwefelsäure löst unter Zersetzung. Brom wirkt heftig unter Bildung fester und flüssiger Substitutionsproducte. Kalte concentrirte Salpetersäure färbt die Säure blutroth und löst sie nur schwierig; beim Erwärmen bildet sich Oxalsäure und tritt rothgelbe Färbung ein. Chlor-kalklösung giebt dunkelblutrothe Färbung, die bald in rost- bis gelbbraun übergeht. Sehr verdünntes Eisenchlorid färbt die trockene Säure hellblauviolett, concentrirtes dunkel purpurbau. Beim Erhitzen schmilzt sie über 100° unter Zersetzung und Bildung von Orcin und Oxalsäure. Weigelt giebt hierfür folgende Gleichung :

(1) J. pr. Chem. CVI, 193; Zeitschr. Chem. 1869, 498; Chem. Centr. 1869, 413; Bull. soc. chim. [2] XII, 416.



Patellarsäure.

Kochen mit Wasser, Terpentinöl, Glycerin sich. Durch Kochen mit absolutem Alkohol, Einleitung von Salzsäure in die alkoholische sint sich ein Aether nicht zu bilden.

kaltes Barytwasser wird die trockene Säure und löst sich anscheinend, unter Abscheidung Baryt, darin mit blauvioletter Farbe; beim erhält man jedoch ein gelbliches Filtrat, aus re oder Essigsäure *β-Patellarsäure* in weissen en. Sie ist in Wasser leichter löslich, als Pa- gegen andere Lösungsmittel verhält sie sich ähnlich. Ihre Salze scheinen beständiger zu dilaug und Ammoniak löst sie sich farblos, ewirkt hellblut- bis ziegelrothe, Eisenchlorid bung. In kalter concentrirter Salpetersäure rblos, beim Erwärmen bildet sich Oxalsäure. die Patellarsäure mit Aetzbaryt, so bildet sich ms. und oxala. Baryt. Die Alkalisalze und die rbindung der Patellarsäure sind in Wasser anderen unlöslich. Das Kalk-, Baryt-, Zink-, ilbersalz sind weisse Niederschläge, das Kupfer- ederfarbene Flocken. Sie sind alle sehr unbe- a trockenem Ammoniakgas nahm die Säure 3., ein andermal 8,9 pC. Ammoniak auf, wonach niaksalze  $C_{17}H_{19}(NH_4)\Theta_{10}$  und  $C_{17}H_{18}(NH_4)_2\Theta_{10}$  i werden.

: Aether ausgezogene Flechte scheint noch nsäure zu enthalten. Die Fechte enthält die zzwischen der äusseren Rinden- und der Gonidien- ie Aschenanalyse der lufttrockenen Flechte

Sand, Kieselsäure und Unlös-  
 Schwefelgehalt als Schwefel-  
 Chlor  
 Phosphorsäure  
 Eisenoxyd  
 Thonerde  
 Kalk  
 Magnesia  
 Kali

**Digitalin.** Das *krystallinische Digitalin* (1), im Rückstandstellung des amorphen, Digitalin in Wasser erschöpft ist. Man mischt 100 Th. Wasser und 25 Th. neutrale Glycerine nach 12 Stunden erhält so eine *Digitalein* (2) in der Rückstand alles Digitalin eine *krystallinische Substanz und amorph* nach der Isolirung des krystallinischen Digitalin wird auf die Abhandlung. Auf 1 Th. krystallinisches Digitalin

Das *krystallisirte Digitalin* ist neutral, geruchlos, intensiv bitter, löslich in kaltem Chloroform in je 10 Theilen, in kaltem, der Hälfte kochendem Alkohol, beim Erkalten krystallisirt; absolut unlöslich in kaltem, gut, alkoholfreier Aether von 6 Theilen, Benzol und Wasser, doch ersprocheneren bitteren Geschmack, gelblicher grüner Farbe, die durch Bron-

(1) J. pharm. [4] IX, 255; Zeit. Centr. 1870, 80. — (2) Das *Digitalein* ist amorph, in Wasser sehr löslich; mit Wasser, Flüssigkeit mit phosphors. und kohlenstoffhaltig, Färbung des Tannats mit Bleiglätte und



übergeht; mit Wasser verdünnt wird die Lösung wieder <sup>Digitalin.</sup> grün. Salpetersäure löst es ohne Farbenveränderung und färbt sich dann gelb, welche Färbung bei Wasserzusatz nicht verschwindet. Salzsäure löst es mit gelbgrünlicher Farbe, die in Smaragdgrün übergeht; beim Verdünnen setzt sich das Digitalin harzig ab. Auf Platinblech erhitzt schmilzt es ohne Färbung zu einer durchsichtigen Masse, dann verbreitet es reichliche weisse Dämpfe, bräunt sich und verflüchtigt sich vollständig.

Die gleichzeitig erhaltene inactive krystallinische Substanz ist prächtig weisse, vollständig geschmacklos und bildet feine, glänzende, äusserst zarte Nadeln. Sie wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol von 80° unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Der Körper ist neutral und stickstofffrei. Alkohol löst ihn, besonders in der Wärme, doch nicht so gut als das Digitalin. Alkoholfreier Aether von 65° löst ihn nicht, Chloroform selbst in der Wärme nur spurenweise, Wasser kaum. Schwefelsäure löst ihn mit rosenrother Farbe, die auf Wasserzusatz in Gelb übergeht; Salpetersäure löst ohne Färbung; Salzsäure löst nur unvollständig, auf Wasserzusatz scheidet er sich krystallinisch ab. Auf Platinblech schmilzt er ohne sich zu färben, stösst weisse Dämpfe aus, die einen von denen des Digitalins verschiedenen Geruch besitzen, bräunt sich und verflüchtigt sich vollständig.

H. Höhn (1) untersuchte den Bitterstoff der *Ophelia* <sup>*Ophelia*  
*chirata.*</sup> Zur Darstellung wurden die Stengel derselben mit 60 pC. Weingeist ausgezogen, dieser abdestillirt, die Lösung zur Entfernung von Gerbsäure mit kohlens. Blei eingedampft und der Rückstand mit Weingeist ausgekocht. Das durch Abdampfen erhaltene Extract wurde mit Wasser ausgezogen, der unlösliche Theil in verdünntem Weingeist gelöst, wobei eine wachsartige Substanz hinterblieb und

(1) Arch. Pharm. [2] CXXXIX, 212.

Knochenkohle dieser  
 es wurde durch Ana  
 lten. Nach der Behan  
 gendem Weichharze b  
 e Tropfen, die beim  
 haffenheit annahmen.  
 isch, schwer löslich i  
 ser, leicht löslich i  
 roform, von neutrale  
 ltendem bitterem G  
 ie nicht reducirend,  
 ige Trübung gebend  
 le durch Abdampfen  
 mit Wasser gewasche  
 en syrupartigen Zuck  
 pfen ein syrupartige  
 n, aus dem durch  
 estellt wurde. Die  
 p von enzianartigem  
 sigkeit, in Weingeis

Sie reducirt beim  
 ie, ebenso Silberox;  
 durch Alkalien dunl  
 en Fällungen (Eiser  
 fer grünlich, essigs.

des Krautes wurde  
 h Gerbsäure gefällt  
 at die Opheliasäure  
 ate des Bleiniedersch  
 500 Grm. Stengeln  
 gsweise 1,155 Grm. C  
 ; erhaltenen Salze de  
 nel  $C_{20}H_{20}O_{20} \cdot 6PbC$   
 Formel  $C_{20}H_{20}O_{20}$ , de  
 ch Erhitzen mit verdü  
 Opheliasäure und  $Ch$

n durch Salzsäure nicht weiter zerlegen  
eine gelbbraune, amorphe, bittere Sul  
in kaltem und warmem Wasser, leich  
neutral, durch Gerbsäure nicht fällba  
Probe nicht reducierend.

thielten 12,5 pC. Wasser und gabe  
s Kraut enthielt 11,8 pC. Wasser ur  
Asche. Dieselbe enthielt nach Abzu  
:

Kraut :	Stengel :
28,66	88,29
2,78	6,09
17,94	10,69
7,60	11,44
8,38	2,01
4,35	1,47
6,24	4,02
2,69	2,22
2,74	3,16
11,83	8,18
12,09	17,40
100,00	99,94.

ckolt (1) enthält *Ferreira spectabil*  
asilien *Angelim pedra* genannt) in ein  
en Masse zwischen Rinde und Ho  
Er den Namen *Angelin* giebt. D  
si einzelnen Bäumen 20 bis 30 Pfund  
nensetzung :

harz . . . . .	8,64
. . . . .	5,45
. . . . .	86,84
kryet. Säure) . . . . .	1,28
1 sahs. Salze . . . . .	0,05
. . . . .	0,42
Salzen u. Spuren von Zucker	0,15
. . . . .	2,17
	100,00.

Das Angelin wird Wittstein (1) hält e Gintl (3) zeigt, daß e

Einer zweiten Abh Ratanhin entnehmen wir eine bestimmte Verbind und *Ratanhinnatrium* si Alkohol zum Theil löslic ler Zusammensetzung  $C_{10}H_{11}BaNO_3$  Barytsalz  $C_{10}H_{11}BaNO_3$  schwach gelb gefärbte M  $+ 2 H_2O$ , das *Kalksal* *Magnesiumsalz*  $C_{10}H_{11}Mg$  Thonerde, Eisen und Verbindungen erhalten. wie das Tyrosinsilber d Niederschlag, aus mikr saltem Wasser schwer l Zersetzung löslich, leich äure. Die Ammoniakl cheidung metallischen ie Verbindung keine Ve ie unter Hinterlassung Kohle. Vielleicht existirt - Organische Säuren l ie Lösungen bald das mit Säuren überhaupt v ers bei Zusatz von Ae er Salpetersäure löst  $C_{10}H_{11}NO_3 \cdot NO_3H$ ; de

(1) In der citirten Abhan 1854, 656. — (3) Wien. hem. CVI, 116. — (4) Ja er. (zweite Abth.) LX, 668; 370, 702; Bull. soc. chim.

hende harzartige Körper verpufft beim <sup>Ratanhin.</sup> m Zustande. Die Salpetersäurereaction bei Anwendung von rother rauchender hende Körper wird durch Schwefel-ach alkalischer Lösung entfärbt; auf tritt die charakteristische Färbung wie-  
*ss. Ratanhin* (1)  $C_{10}H_{13}NO_3 \cdot HCl$  wird enförmigen Krystallen erhalten. In es sich bei gelindem Erwärmen, durch i zersetzt. Das *Platindoppelsalz*, durch ss. Ratanhin mit überschüssigem Platin- sthlichgelben, dem Kalibichromat ähn- erhalten, ist  $C_{10}H_{13}NO_3 \cdot HCl \cdot PtCl_3$  und löst sich ohne Zersetzung in Was- ether, in letzterem schwierig. — Das  $C_{10}H_{13}NO_3 \cdot SO_4H_2$ , durch Auflösen dünnter Schwefelsäure und Verdunsten ., bildet farblose rhombische Krystalle; irte Schwefelsäure läßt es sich bei ge- tar erhalten. — Durch Auflösen von concentrirter Phosphorsäure und län- des durch Concentration erhaltenen ne, anscheinend rhombische Prismen es  $C_{10}H_{13}NO_3 \cdot PO_4H_3$  gewonnen. — von nascirendem Wasserstoff wird das aurer, noch in alkalischer Lösung ver-

) berichtet über einige Bestandtheile <sup>Sandelholz.</sup>  
 Er zog dasselbe mit ätzkalihaltigem is und neutralisirte den tiefrothen Aus-  
 Der ziegelrothe Niederschlag wurde

ngen von salzsaurom und schwefels. Ratanhin  
 Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LIX, 789. —  
 weite Abth.) LX, 388; Zeitschr. Chem. 1870,  
 59; Bull. soc. chim. [2] XIII, 471.

**Sandelholz**, mit kaltem Aether ausgezogen, züge wurden abdestillirt, und die verdünnt und der Verdunstung ein krystallinischer farbloser Krystall nennt. Dasselbe löst sich in sich auf und fällt sofort in viereckige Tafeln aus; durch Verdünnen der alkoholischen Lösung und langsames Erkalten lassen sich die Tafeln erhalten. Es ist geschmacklos, in Wasser unlöslich, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Es löst sich in verdünnten Alkalien, die an der Luft durch Rothung. Durch Chlorbaryum und Chlorcalcium Lösung gefällt. Die alkoholische Lösung und färbt sich durch Eisenchlorid. Schwefelsäure löst es mit citronengelbem steinzusatz braun. Salpetersäure Lösung, aus der Wasser sehr schwer fällt. Das Product der Bromirung schmilzt von 2 At. Wasserstoff zu enthalten. Alkohol schwer lösliche, krümelige Masse. Santal hat die Zusammensetzung  $C_{15}H_{11}O_2$ . liefert beim Schmelzen mit Aether. Bei längerem Ausziehen des rothen Oils hält man, nach Abscheidung des zinnrothen krystallinischen Oils reflex. Es löst sich in Weingeist, fällt aus der Lösung rothe Flocken, per sehr wenig, Wasser nicht, mit purpurrother Farbe. Letztere durch Chlorbaryum und Chlorcalcium violett gefällt, giebt eine gelbrothe Lösung, wird, ähnlich Essigsäure. Die

(1) Vgl. Weyermann u. Häffel

vielleicht  $C_{14}H_{12}O_4$ . — Die dunkelrothe Lösung des Sandelharzes wird durch Natriumamalgam in alkalischer Lösung bis zum Strohgelben entfärbt; das Product verharzt leicht an der Luft. Das rothe Harz liefert beim Schmelzen mit Aetzkali Resorcin und Brenzcatechin, letzteres wohl von Santal herrührend. Mit Zinkstaub erhitzt gab es kein Anthracen.

Commaille (1) erinnert, daß Er schon (2) 1854 <sup>Atractylis.</sup> neben anderen Stoffen eine Säure in der Wurzel von *Atractylis gummifera* nachgewiesen und Atractylsäure genannt habe.

Lefranc (3) macht weitere Mittheilungen über die Bestandtheile der Atractylis. Die Atractylsäure (4) ist als Kalisalz in der Wurzel enthalten, welches sich mit Weingeist von 75 pC. direct ausziehen läßt. Wird die mit Weingeist bei 60° erschöpfte Wurzel mit kaltem Wasser behandelt, so löst sich ein als *carlins. Kali* bezeichnetes Salz. Es wird aus der wässerigen Lösung durch Weingeist zunächst nicht gefällt und durch Eindampfen der Lösung beim Stehen krystallisirt erhalten. Man reinigt es durch Behandlung mit Thierkohle und wiederholtes Fällen der concentrirten Lösung mit viel Weingeist. Das Kalisalz bildet weißse nadelförmige Krystalle, die viel Wasser enthalten. Es röthet schwach Lackmus; beim Kochen mit starkem Weingeist schmelzen sie, erstarren aber wieder krystallinisch. Beim Erhitzen schmilzt das entwässerte Salz, zersetzt sich in höherer Temperatur unter Aufblähen und verbreitet einen an schmelzenden Leim erinnernden Geruch. Mit Silberlösung giebt es einen weißen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag. Baryt- und Bleisalze fällen es nicht. Die *Carlinsäure* bildet mikroskopische Krystallnadeln, geruchlos, von saurem Geschmack.

(1) J. Pharm. [4] IX, 379. — (2) France médicale et pharmaceutique 1854, 1 Juli. — (3) J. Pharm. [4] X, 325. — (4) Jahresber. f. 1868, 798.

Sie ist in Wasser, Alkohol unlöslich. Beim Erhitzen verbreitet

Cerasus  
sibirica.

Die Blätter von *Cerasus sibirica* F. Rochleder (1), kein Prunin, dagegen Amygdalin, viel Catechin, wenig Quercetin, Sparen einer verdünnten Salzsäure in der Wurzel. Kohlehydrat zerlegt wird und Kastaniengerbstoff ähnlichen Lösung, durch Salzsäure zerlegt. von der Zusammensetzung :  $2 \text{H}_2\text{O}$ ; sie lösen sich in Alkohol. In der Rinde liefs sich weder Prunin noch Amygdalin nachweisen.

*Fuscophlobaphen*  $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{O}_{12}$ , gelber rother amorpher Körper, in Alkohol größtentheils fällbar und oxidiert zu  $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{O}_{14}$ , dessen Barytverbindung wurde. Das Fuscophlobaphen zerfällt in einen ziegelrothen Körper  $+ \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  (bei  $105^\circ$  getrocknet). Durch Behandlung mit Salzsäure und Wasser und Erhitzen in Alkohol wurde ein in Alkohol unlösliches erhalten, roth, in feuchtem Zustand der Kalilauge löslich; daneben ein Aetherificirungsproduct, dessen Trocknen bei  $150^\circ$  nahezu mit dem übereinstimmt. Rochleder,



Beim Schmelzen des Fuscophlobaphens bilden sich Ameisensäure, Essigsäure

(1) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) 1869, 385; Chem. Centr. 1869, 711; Zeitschr. f. Chem. 1869, 101.



lsäure (Protocatechusäure). Durch Wasser-<sup>Oxydation</sup>  
*ascendi* geht das Fuscophlobaphen in ein  
 oduct  $C_{17}H_{16}O_{11} + \frac{1}{2} H_2O$  (bei  $100^\circ$  ge-  
 — Durch Bleizucker wurde dann neben  
 n und etwas Citronensäure ein ziegelrother  
*lobaphen*  $C_{25}H_{24}O_{17}$  (oder  $C_{35}H_{32}O_{18}$ ?) ge-  
 ge sowie in Alkohol löslich, unlöslich in  
 lehandlung mit Mineralsäuren zerfällt das  
 n in Aescylsäure und einen colcotharfar-  
 r und Weingeist nur spurenweise löslichen  
 $2, + \frac{1}{4} H_2O$  (bei  $120^\circ$  getrocknet), der  
 de schon fertig gebildet enthalten ist, und  
 in Alkohol löslichen Modification. Durch  
 ung mit Bleizucker wurde ein lichtrehfar-  
 $C_{14}H_{14}O_8$  erhalten, hauptsächlich jedoch  
 lobaphen, und zwar  $C_{25}H_{22}O_{18} + 4 H_2O$ .  
 In mit Salzsäure wurden daraus neben  
 rehfarbenen Verbindungen  $C_{21}H_{20}O_8$  und  
 lten. Der auch in diesem Niederschlage  
*stoff der Weichselbaumrinde* ist  $C_{21}H_{20}O_{10}$   
 $112^\circ$  getrocknet). Die wässrige Lösung  
 lurch Eisenoxydsalze grün gefärbt, Leimlö-  
 übung, nach Zusatz von etwas Alkohol  
 en Flocken hervor. Bleizuckerlösung er-  
 weisse Fällung. Alkalien färben die gelb-  
 unkler; unter Sauerstoffaufnahme aus der  
 ie alkalischen Lösungen bald dunkelroth.  
 chwefelsäure fällen selbst concentrirte Lö-  
 r unvollständig. Durch Behandeln mit  
 in wässriger Lösung entsteht ein rother,  
 asser unlöslicher Körper  $C_{21}H_{18}O_8 + \frac{3}{4} H_2O$   
 knet). Durch Behandeln des Gerbstoffs in  
 ng mit Salzsäure und Kochen des unlös-  
 mit Alkohol bilden sich kirschrothe, in  
 saliche, theils unlösliche Aetherificationspro-  
 der Zusammensetzung  $C_{25}H_{20}O_8$ . In beiden

*Cereus  
eoides.* Fällern hatte sich kein Zuck  
mit Kali bilden sich Ame  
ganische krystallinische S  
durch Eisenvitriollösung na  
Natron indigblau gefärbt  
hanfkorngrossen Nadelaggr  
 $C_6H_8O_8$ , *Isophloroglucin*.

keine violette Färbung u  
setzte Lösung wird an de  
schwach weingelb gefärbt.  
Theil verkohlt, ein grösser  
ändert. — Ausserdem ent  
Körper, der in seinen  
Fluorescenz zeigt, sowie ei  
gen Verdunsten der Lösun  
aus Wasser in weissen Kr  
in einem Gemenge von All  
vertritt möglicherweise di  
Amygdalins. Auch eine  
Körpers ist in der Rinde  
wässeriger Lösung durch  
wird. Bezüglich der ange  
tungen sei auf die Abhand

*Hyoscyamus.* E. Thorey (1) veröff  
gen über die Bestandtheile  
lich in Betreff des darin  
Darstellung des letzteren  
durch Behandlung mit Pe  
dann das feine Pulver m  
Zusatz von wenig Salzsä  
geist im Wasserbad zu v  
Wasser durch Chloroform  
Nachdem hierauf die wäs

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. V

sättigt wurde, zieht man durch Schütteln mit Chloroform <sup>Hyoscyamus.</sup> das freie Hyoscyamin aus. Man schüttelt noch mit Wasser und entzieht hierauf dem Chloroform das Alkaloid durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure. Beim Verdunsten hinterbleibt hierauf salzs. Hyoscyamin in gelblich-weißen Krystallen (aus 1000 Grm. Samen etwa 0,5 Grm. des Salzes).

In dem Auszug der Samen mit Petroleumäther wurde neben Fetten eine krystallisirbare, in Wasser und verdünntem Weingeist lösliche Säure nachgewiesen, sowie ein stickstoffhaltiges Harz beim Verdunsten des salzsauren weingeistigen Auszugs erhalten.

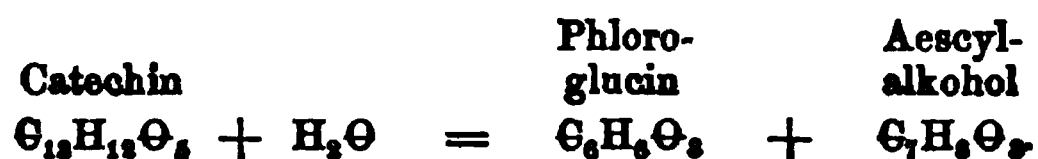
Zur Bestimmung des Hyoscyamingehalts der verschiedenen Pflanzentheile fällte Er den alkoholisch salzs. Auszug nach dem Entfernen des Weingeists durch Verdunsten mit Kaliumquecksilberjodid (1), und nahm an, daß das Aequivalent des Hyoscyamins dem des Atropins gleich sei. Der Gehalt an Alkaloid wechselte in den Samen von 0,163 bis 0,081 pC., in den Früchten mit Samen von 0,066 bis 0,0147 pC.; in den Blättern von 0,042 bis 0,224 pC.; in den Wurzeln von 0,006 bis 0,307 pC. (sämmtlich auf trockene Substanz berechnet). Gleichzeitig wurde stets der Gehalt an Salpeter in den Pflanzentheilen bestimmt.

N. Günther (2) bestimmte den Alkaloidgehalt in <sup>Datura und Atropa.</sup> *Atropa Belladonna* und *Datura Stramonium* theils nach dem Verfahren von Mayer (3), theils durch directe Wägung. In 100 Th. der getrockneten Pflanzentheile fand Er an Alkaloid :

<i>Datura Stramonium</i> :					
Samen		Stengel	Blätter	Wurzel	
0,318 bis 0,365		0,063	0,169 bis 0,307	0,065.	
<i>Atropa Belladonna</i> :					
Blätter	Stengel	Frucht (reif)	Frucht (unreif)	Samen	Wurzel
0,833	0,146	0,813	0,955	0,407	0,210.

(1) Vgl. Mayer im Jahresber. f. 1863, 703. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. VIII, 89. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1863, 703.

**Catechin.** F. Rochleder (1) hält das *Catechin* für das Phloroglucid des Aescylalkohols :



Isomer oder polymer damit seien Catechugerbstoff und Catechuretin.

**Nucitannin.** T. L. Phipson (2) fand in den gelben häutigen Schalen der Wallnufskerne neben viel Gallussäure und Ellagsäure einen besonderen, als *Nucitannin* bezeichneten Gerbstoff. Es ist in Wasser und in Weingeist löslich, wenig in Aether; es fällt Leimlösung. Durch Kochen mit Säuren färbt sich die gelbe Lösung intensiv roth und beim Abkühlen scheidet sich *Rothinsäure* neben Gallussäure und Ellagsäure aus. Die Lösung enthält hierauf Zucker. Die Rothinsäure ist eine röthlichbraune amorphe Substanz, leicht in Weingeist und in Alkalien löslich. Phipson giebt ihr die Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_7$  (bei  $118^\circ$  getrocknet); der olivenfarbige *Bleiniederschlag* soll  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_7, \text{PbO}$  (bei  $100^\circ$  getrocknet), der braune *Kalkniederschlag*  $(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_7)_2\text{CaO}$  sein.

**Patchoull.** H. Gal (3) fand bei der Analyse des aus Patchouliöl abgeschiedenen Camphers, daß die Zusammensetzung desselben der Formel  $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}$  entspricht. Die Dampfdichte wurde bei  $325^\circ$  gleich 8,0 gefunden, während aus obiger Formel sich die Dichtigkeit 7,85 berechnet. Dieser Formel nach wäre er dem Borneocampher homolog. Er schmilzt zwischen  $54$  und  $55^\circ$ , siedet bei  $296^\circ$  und hat bei  $4^\circ,5$  das spec. Gewicht  $= 1,051$ . In Weingeist, sowie in

(1) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LIX, 35; J. pr. Chem. CVI, 307; Chem. Centr. 1869, 267. — (2) Chem. News XX, 116; Compt. rend. LXIX, 1872; Zeitschr. Chem. 1869, 668; Bull. soc. chim. [2] XII, 36. — (3) Compt. rend. LXVIII, 406; Instit. 1869, 49; Ann. Chem. Pharm. CL, 374; J. pr. Chem. CVII, 182; Zeitschr. Chem. 1869, 220; Bull. soc. chim. [2] XI, 304.

Aether löst er sich reichlich auf und krystallisirt daraus in <sup>Patchouli.</sup> großen sechseitigen Säulen mit sechseitigen Pyramiden (des hexagonalen Systems). Er wirkt circularpolarisirend, linksdrehend. Durch Destillation über Chlorzink erhält man daraus ein bei 248 bis 254° siedendes Oel von der Zusammensetzung  $C_{15}H_{28}$ .

Das ganze Patchouliöl (1) destillirt fast vollständig zwischen 282 und 294°; es besitzt die gleiche Zusammensetzung wie obiger Campher, wirkt gleichfalls linksdrehend, aber schwächer als letzterer. Gegenwart von Wasser scheint die Bildung des Camphers in dem Oel zu verzögern oder ganz zu verhindern.

E. Grimaux und J. Ruotte (2) haben die Bestand- <sup>Sassafrasöl.</sup> theile des Sassafrasöls (von *Laurus sassafras*) näher untersucht. Frisch rectificirt ist es farblos, von 1,0815 spec. Gew. bei 0°, rechtsdrehend (Rotationsvermögen in 10 CM. Dicke 3°,5). Durch Behandlung mit Kalilauge entsteht man ihm eine kleine Menge eines phenolartigen Körpers (mit 6,46 pC. Wasserstoff und 74,4 pC. Kohlenstoff). In größerer Menge enthält es ein Safran  $C_{10}H_{16}$ . Es siedet bei 155 bis 157°; spec. Gew. 0,8345; Dampfdichte 4,71. Es ist rechtsdrehend; in 10 CM. langer Schichte zeigt es eine Rotation von 17°,5.

Neun Zehntheile des Oels bestehen aus Safröl  $C_{10}H_{10}O_2$ . Es siedet bei 231 bis 233°, hat ein spec. Gew. = 1,114 bei 0°, wirkt nicht circularpolarisirend. Es besitzt den Geruch des Oels, vereinigt sich nicht mit zweifach-schwefliger Alkalien, löst kein Natrium und wird von Benzoylchlorid nicht angegriffen. Es löst, selbst bei 120°, sich nicht in weingeistiger Kalilauge, wird aber bei 180° davon in ein schwarzes Harz verwandelt. Mit Jodwasserstoffsäure (Siede-

(1) Vgl. die wesentlich abweichenden Angaben von J. H. Gladstone Jahresber. f. 1868, 549. — (2) Compt. rend. LXVIII, 928; Ann. Chem. Pharm. CLII, 88; Zeitschr. Chem. 1869, 411; Bull. soc. chim. [2] XI, 462; Chem. Centr. 1870, 385.

punkt  $127^{\circ}$ ) gekocht giebt es ein grüne. Mit Phosphorchlorid erhält man neben ein zähflüssiges Substitutionsproduct. Der Ueberschuß von Brom entsteht *fünffach*  $C_{10}H_5Br_5O_2$  als bei  $169$  bis  $170^{\circ}$  schmelze. Es löst sich wenig in kochendem Aether, dagegen in 15 Th. Chloroform. Versuche gaben unbestimmte Resultate.

Canaubawachs.

Das *Canaubawachs* (1), der wachsartige Blätter einer Palme, der *Copernicia cerifera* Story-Maskelyne (2) ein blasgelber, Stich ins Grüne, bedeutend härter, als spec. Gewicht  $0,99907$  und dem Schmelzpunkt hinterläßt  $0,14$  pC. Asche, hauptsächlich Eisen, mit etwas Chlornatrium. Durch kohlischer Kalilauge ließe sich daraus der *Melissylalkohol*  $C_{31}H_{64}O$  gewinnen, durch Oxidation mit Kalihydrat die *Säure*  $C_{31}H_{62}O_2$  erhalten wurde. Ihr Schmelzpunkt war  $105^{\circ}$ , ist sie sehr schwer löslich. Durch directen Alkohol ließen sich aus  $400$  Grm. Wachs  $126$  Grm. lösliche Substanz ausziehen, Melissylalkohol, neben einem Harze, das entfernt wurde, während auch aus dem durch Verseifung, Melissin sich gewinnen. Eine Gemenge von Alkohol und Benzol läßt sich zum Ausziehen anwenden. Außerdem ein Körper vom Schmelzpunkt  $105^{\circ}$ , der aus strahlenförmig geordneten Klümpchen besteht, dessen Analyse zur Formel  $C_{30}H_{62}O_2$  für schmelzender Körper, wohl Cerotin;

(1) Vgl. Jahresber. f. 1868, 798. — (2) Chem. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 44; Chem. News 1869, 300; Bull. soc. chim. [2] XII, 882

Gemenge anderer Wachsalkohole von verschiedenem <sup>Ganaubawachs.</sup> Schmelzpunkt. — Aus dem Melissylalkohol wurde das Jodid  $C_{31}H_{63}J$  dargestellt, das in körnigen Krystallen vom Schmelzpunkt  $67^{\circ}$  erhalten wird (neben einem andern Körper vom Schmelzpunkt  $70$  bis  $70^{\circ},5$ ); auch wurde das Verhalten dieses Jodids zu Ammoniak und Anilin geprüft. Bei Behandlung von Melissin mit Phosphorchlorid wurde ein bei  $64^{\circ},5$  bis  $65^{\circ},5$  schmelzender krystallinischer Körper erhalten, der wohl ein Gemenge des Chlorids mit Bichlorid oder gechlortem Chlorid ist. Mit Schwefelsäure behandelt, liefert das Melissin eine *Säure*, deren *Kalialsalz*  $C_{31}H_{63}KSO_4$  durch Sättigen der alkoholischen Lösung mit alkoholischer Kalilauge als weißer flockiger Niederschlag erhalten wird; er ist unlöslich in Wasser, in Alkohol und Aether nicht ganz unlöslich. — Die Isolirung der in Wachs mit den Alkoholen verbundenen Säuren wird durch einen harzigen Körper sehr erschwert; es wurden Säuren, mit dem Character von Wachsäuren, vom Schmelzpunkt  $90^{\circ},5$ ,  $80-78^{\circ}$  bis zu  $40^{\circ}$  erhalten.

B. Radziskewski (1) hat die wachsartige Substanz <sup>Stroh wachs.</sup> aus dem Stroh der gewöhnlichen Getreidearten dargestellt. Sie krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in perlmutterartig glänzenden weißen Schuppen, die sich fettig anfühlen. Sie schmilzt bei  $42^{\circ}$ , siedet unzersetzt bei etwa  $300^{\circ}$ . In warmem Weingeist, Aether oder Schwefelkohlenstoff ist sie löslich, nicht in Alkalien. Sie riecht nach verfaultem Stroh.

A. Vogel (2) erhielt durch Einwirkung von concen- <sup>Terpentin.</sup> trirter Salpetersäure auf Terpentin bei schwachem Erwärmen unter Austritt von salpetriger Säure ein harziges Zersetzungsproduct, das in trockenem Zustande einen

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 639; Chem. Centr. 1870, 3; Zeitschr. Chem. 1870, 207. — (2) N. Repert. Pharm. XVIII, 449.

**Terpentin.** porösen spröden Körper von bläsiggelber Farbe. Er giebt ihm die mit der gefundenen (54,0 pC. Kohlenstoff und 7,75 pC. Sauerstoff) übereinstimmende Formel:  $C_{10}H_{16}O_{10}$ . Er liest bei 100° Wasser, löst sich in Alkohol von dunkler Farbe; die Lösung reagirt sauer. Mit Säuren und Alkalien verbindet er sich zu Salzen. Spec. Gewicht 0,817. Bei 170° schmilzt er sich auf und zersetzt sich bei 200° in ein schwach aromatisches Öl und ein saures Salz. Die Metallsalze sind gelbbraun, das Kupfersalz ist bläsiggelb. Mit Aetzkali erhitzt entwickelt der Körper einen charakteristischen Geruch; Schwefelsäure färbt ihn gelblich.

Sacc (1) macht Mittheilungen, welche nichts Neues enthalten.

**Harzessenz.** Ch. R. C. Tichborne (2) zeigt, dass man ein grünes Öl zu bilden, auf der Annahme beruhend, Colophoninhydrat genannt, Frische „Harzessenz“ zeigt diese Eigenschaften in einem Mafse, eben so wenig alte als neue. Zur Darstellung des Colophoninhydrats lässt man „Harzessenz“ in schlecht vertheiltem Wasser verdunsten und Oxidation. Das Colophoninhydrat  $C_{10}H_{16}O_{10}$  ist farblos, von süßlichem Geschmack, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Vierfachkohlenstoff, ganz so löslich in kaltem Benzol und

(1) Ann. chim. phys. [4] XVI, 421. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 631. — (3) Vgl. Jahresber. J. Turner erhält man bei der Harzdestillation (Siedepunkt 185°), 64,6 pC. schwere Oele, 14,4 pC. Gase und Wasser.



wenig in kaltem Schwefelkohlenstoff. Es krystallisirt leicht <sup>Harzessenz.</sup> aus Wasser und Alkohol in schönen nadelförmigen Prismen (bis zu 3 Centim. Länge und über 2 Grm. Gewicht). Beim Erhitzen schmilzt es und man erhält eine Sublimation von Colophonin und Colophoninhydrat. Auch über Schwefelsäure oder im Vacuum verlieren die Krystalle Wasser, sie sind hierbei jedoch selbst flüchtig. Zur Darstellung des *Colophonins* wird das erhaltene Gemenge von Colophonin und Colophoninhydrat mehrmals umsublimirt und jedesmal die Feuchtigkeit abgepresst. Man erhält so krystallinisches weißes zerreibliches Colophonin  $C_{10}H_{22}O_8$ . — Colophoninhydrat wird durch Brom lebhaft angegriffen; man erhält unter Abscheidung von Kohle und Bromwasserstoff ein gebromtes Oel, das nach dem Waschen mit Soda und Wasser und Trocknen über Schwefelsäure einen der Tetrabromverbindung ziemlich entsprechenden Bromgehalt zeigte. Es zeigt keine optische Activität. Mit Schwefelsäure, ein- und dreibasischer Phosphorsäure, arseniger, Citron- und Weinsäure liefert das Colophoninhydrat charakteristische, im Allgemeinen grün gefärbte Producte. Man behandelt hierbei die Krystalle mit überschüssiger Säure (gewöhnlich unter Anwendung von Wärme, bei Schwefelsäure in der Kälte) und fügt Alkohol hinzu, worauf die Färbung entsteht. Mit Salzsäure erhält man unter gewissen Umständen hierbei grüne Färbung, bei halbstündigem Verdunsten mit concentrirter Salzsäure rosebrothe, dann schmutzigviolette und zuletzt indigblaue Färbung. Die gefärbten Lösungen liefern Absorptionsspectren, die in der Abhandlung näher beschrieben sind.

Bei der Destillation des gewöhnlichen Colophoniums geht, nach Th. Anderson (1), zuerst die „Harzessenz“ über; sie besteht aus Zersetzungsproducten, verunreinigt mit einem Theil des eigenthümlichen Oeles des Terpentins.

(1) Chem. News XX, 76.

**Harzessenz.** Dann erhält man ein mit steigender Temperatur resceuz zeigt, und z der Rectification des zuerst Harzessenz, i zuweilen etwas von d men dicke Oele von Product, wenn getre Gemenge von Oel u es einer Kältemischung Pelletier's und W tistieren als krystallini

Die durch Rectifi „Harzessenz“ löst sic tionen von 70 bis 400 bis 150° scheiden, be verschlossenen Gefäße Tichborne's *Colop* Wasser, Alkohol und förmigen Krystallen a höherer Temperatur l matischem Geruch u schmack. Ihre Zusat  $C_7H_{14}O_2$ . Mit starke mit verdünnter ein B tenen Oele sind zieml Gemenge von Kohlen 70 und 80° übergeh Säure, anscheinend dieser Säure, durch Oel der Analyse und 8,886) nach annähernd

(1) Vgl. Gmelin's *Pharm.* XXVIII, 302.

etwas Sauerstoff. Eine grössere, bei  $107^{\circ}$  übergehende <sup>Harzessenz.</sup> Fraction, ebenfalls etwas sauerstoffhaltig, zeigt etwa die Zusammensetzung des ölbildenden Gases, lieferte jedoch beim Erhitzen mit Jodwasserstoff auf  $220^{\circ}$  zwei verschiedene schwere Oele, ein jodhaltiges und ein jodfreies. Ersteres siedet unter theilweiser Zersetzung bei  $177^{\circ}$ , letzteres siedet bei  $290^{\circ}$ , ist ziemlich zähe und zeigt grüne Fluorescenz. Es ist ein *Terpen* und scheint Berthelot's (1) Ditereben oder Colophen zu entsprechen. Ein anderes, bei  $157^{\circ}$  übergehendes Oel ist sauerstoffhaltig, hat das spec. Gewicht 0,853 und scheint dem Terpinol isomer zu sein, ist jedoch wohl ein Terpenhydrat. Denn bei Behandlung mit Schwefelsäure wird Wärme frei und das abgeschiedene Oel hat Geruch und Zusammensetzung von Tereben. Die höher siedenden Producte scheinen Terpene zu sein, doch geben sie keine festen Hydrochlorate.

Die zwischen Caoutchouc und Guttapercha stehende <sup>Balata.</sup> *Balata*, aus dem eingetrockneten Milchsafte des *Bully-tree* (*Sapota Mülleri*) gewonnen, besitzt nach A. Sperlich (2) in reinem Zustande eine der der reinen Guttapercha nahestehende Zusammensetzung (88,49 pC. C und 11,37 pC. H). Der eingetrocknete Milchsaft des Bully-tree ist sauerstoffhaltig (81,31 pC. C und 10,17 pC. H).

H. Ludwig (3) erhielt aus dem fetten Oel von 3000 <sup>Mutterkorn.</sup> Grm. Mutterkorn (*Secale cornutum*) gegen 0,250 Grm. Cholesterin.

Th. Bolas und E. E. H. Francis (4) erhielten <sup>Cannabis indica.</sup> durch Oxydation des harzigen Extractes von *Cannabis indica* mittelst Salpetersäure (von 1,32 und dann von 1,42 spec. Gewicht) einen Körper  $C_6H_6O_2$ , *Oxycannabin*, der aus heissem Methylalkohol in langen flachen Prismen kry-

(1) Jahresber. f. 1862, 457. — (2) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LIX, 107. — (3) Arch. Pharm. [2] CXXXVII, 36. — (4) Chem. Soc. J. [2] VII, 417; Zeitschr. Chem. 1870, 86.

**Cannabio-  
Indica.** stallisirt. Seine alkoholische Lösung scheint durch Kochen mit mäßig nicht verändert zu werden. Er ist Stich ins Gelbe, schmilzt bei 175 bis unter völliger Verflüchtigung eine S asbestartigen Nadeln. Er ist unlöslich in Alkohol, woraus er in krystallisirt. In heißer Salpetersäure Veränderung. Er löst sich in conc die Lösung schwärzt sich jedoch in und Chloroform löst er sich, dagegen kohlenstoff und Aether. Die sauren bei weiterer Concentration eine kleine in Platten krystallisirenden Substanz

**Pflanzen-  
chemie und  
Pflanzen-  
analysen.  
Copalche-  
rinde.**

### Die Copalcherinde, von *Croton* nach F. Mauch jr. (1) :

In Aether lösliches Harz . . .  
In Weingeist lösliches Harz . . .  
Einen Bitterstoff Copalchin . . .  
Aetherisches Oel . . . . .  
Proteinsubstanz . . . . .

und Oxalsäure. Das *Copalchin* findet Auszuge mit 90 pC. Weingeist, Abdestilliren desselben, durch Aus Rückstandes mit Wasser, Fällern mit (bis zur schwach sauren Reaction), Filtrate durch kohlens. Ammoniak und mit Tannin erhalten wird. Durch B mit Bleiweiß, Ausziehen mit Alkohol

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII,

Thierkohle wurde das Copalchin nach dem Verdunsten <sup>Copalche-  
rinde.</sup> als gummiartiger, gelblicher, spröder und hygroskopischer Körper gewonnen. Er löst sich in Weingeist und Chloroform leicht, in Aether zum Theil, wenig in Wasser. Mit verdünnter Schwefelsäure digerirt zeigt er keine Zuckerreaction. Mit concentrirter Schwefelsäure wird er roth. Das mit den Wasserdämpfen nicht übergehende Harz lieferte beim Schmelzen mit Kali Protocatechusäure und Phloroglucin. Das ätherische Oel ist als ein Gemisch einer organischen Säure mit einem Kohlenwasserstoff zu betrachten. Es beginnt bei 168° zu siedend; die constanteste Temperatur ist jedoch 205 bis 210°; spec. Gewicht des Destillats 0,923. Die Elementaranalyse gab eine der Formel  $C_{10}H_{14}O$  entsprechende Zusammensetzung. Howard's (1) Alkaloid ist nichts anderes als Chinin, durch Beimischung von Chinasorten in der von ihm untersuchten Copalche-rinde erhalten.

Die Cupidorinde, von *Drimys chilensis* Dec., enthält <sup>Cupidorinde.</sup> nach Mauch :

Scharfes Weichharz . . . . .	5,8 pC.
Ätherisches Oel ( $C_{10}H_{14}O$ ) . . . . .	0,42 "
Eisengrünende Gerbsäure . . . . .	0,61 "
Phlobaphen . . . . .	4,82 "
Proteïnsubstanz . . . . .	6,2 "

Citronensäure, Oxalsäure und Amylum. Die Bleiverbindung der Gerbsäure enthielt 5,8 pC. Wasser und 47,0 pC. Bleioxyd; die Gerbsäure hatte eine der Formel  $C_{28}H_{32}O_{18}$  entsprechende Zusammensetzung. Das Phlobaphen lieferte beim Schmelzen mit Kali reichlich Protocatechusäure.

Nach H. Ludwig (2) ist in der *Hirschtrüffel* (*Elaphomyces granulatus* Fries) <sup>Hirschtrüffel.</sup> kein ächtes Dextrin vorhanden, so wenig wie Amylum, statt dessen ein rechtsdrehendes Gummi (Mykogummi;  $\alpha_D = +120^\circ$ ), welches wie Arabinsäure durch Bleiessig gefällt wird. Es wird durch

(1) Jahresber. f. 1855, 562. — (2) Arch. Pharm. CXXXIX, 24.

**Hirsekrümel.** kochendes Wasser der lederartigen Hülle e  
so wenig findet sich ächtes Inulin in den S  
ein rechtsdrehender inulinartiger Stoff  $C_{12}H_{22}O_{11}$   
der bei 100° das Wasser verliert (Mykinulin  
Seine wässrige Lösung wird nicht veränd  
wasser, Eisenchlorid, Eisenvitriol, Quecks  
peters. Quecksilberoxydul, Bleiessig, Bar  
wasser, oxals. Ammoniak. Die Mykinuli  
völlig neutral. Mit Kupfervitriollösung erl  
Veränderung, verhindert aber die Fällung  
hydrats durch Natronlauge. Etwa 10 Mi  
verdünnter Schwefelsäure gekocht, geht  
in Zucker über, der Kupfervitriol reducirt.  
1 pC. gefunden. Die übrigen Süßstoffe d  
(Glycose und Mycose) verlangen ein we  
Auch scheint Metapectinsäure in der led  
enthalten zu sein.

**Kastanien.** Nach H. Ludwig (1) ist in den essl  
kein Dextrin enthalten und beruht Albin  
auf Irrthum.

Auf eine Abhandlung von A. Moll  
die Farbstoffe der Fucusarten (neben Chloro  
*Phycoxanthin* und ein braunrother *Phycor*  
Farbstoff) können wir nur verweisen.

**Weizen.** O. Dempwolf (4) untersuchte unga  
und die daraus gewonnenen Producte. 1  
Theils- und  $\frac{1}{3}$  Banaterweizen) enthielt in

Wasser	10,511
Asche	1,505
Stickstoff	2,289
Stärke	65,407.

(1) Arch. Pharm. CXXXIX, 14. — (2) Jahresbe  
(3) Compt. rend. LXVIII, 462; Chem. Centr. 1869,  
Chem. Pharm. CXLIX, 843; Zeitschr. Chem. 1869,

Die Asche enthält :

Weizen.

Eisenoxyd	0,404	Uebertrag	51,866
Kalk	4,275	Natron	1,016
Magnesia	14,862	Phosphorsäure	49,902
Kali	81,825	Schwefelsäure	0,101
	<u>51,866</u>	Chlor	0,086
			<u>102,471.</u>

Der Stickstoff, auf Kleber berechnet, nach der Annahme, daß derselbe 15,6 pC. Stickstoff enthalte, giebt im gewöhnlichen Korn 14,352 und bei 100° getrocknet 16,044 pC. Die Zusammensetzung des Korns ist also :

Wasser	10,511
Asche	1,505
Kleber	14,352
Stärke	65,407
Fett u. Holzfaser	8,225
	<u>100,000.</u>

Für Holzfaser wurde gefunden 7,144. Zucker konnte nicht direct nachgewiesen werden.

Die Ausbeute daraus ist :

Gries u. Auszugmehle	18,724
Semmelmehle	32,682
Brodmehle	22,224
Schwarzmehl	2,576
Kleien	18,516
Abfall	1,290
Verstaubt	3,988
	<u>100,000.</u>

Durch Vergleichung der Analysen der einzelnen Mehle ergibt sich eine Zunahme der Asche, je gröber das Mehl wird, und in dieser fast proportional eine Abnahme des Kalk- und Kaligehalts und Zunahme des Magnesiagehalts. Der Stickstoffgehalt steigt bis zu den Brodmehlen und nimmt bei den Kleien wieder ein wenig ab, jedoch beträgt der größte Unterschied nur 0,8 pC. Der Wassergehalt

Weizen- ist nur geringen Schwankungen  
gehalt varürt in Gries und M  
72,145, in den Kleien von 41,45  
Aegyptischer Weizen (von  
Houzeau (1) :

	(bei
Wasser . . . . .	
Fette Stoffe . . . . .	
Lösl. u. unlösl. stickstoffhalt. Stoffe	
Stärke und Dextrin . . . . .	
Cellulose . . . . .	
Salze (Asche) . . . . .	
Stickstoff . . . . .	

Aus dem Weizen II wurde

Wasser . . . . .	1
Fette Stoffe . . . . .	
Stickstoffhaltige Substanzen . .	
Stärke u. Dextrin . . . . .	2
Cellulose, lösliche u. unlösl. Stoffe	
Salze . . . . .	
	16
Stickstoff in Procenten . . . . .	

Das Brod aus diesen beiden  
getrocknet, 1,400 resp. 1,503 pC.  
dem ägyptischen Weizen ist dunl  
elastisch. Die Mehle enthielten 1  
Kleber, entsprechend 8,3 und 9,6  
Kleber enthielt 0,79 pC. fette St

(1) Compt. rend. LXVIII, 453; A:  
Bull. soc. chim. [2] XII, 167.



**Stickstoff.** Die geringe Elasticität rührt von der Anwesenheit von Zellgewebe her.

Nach W. O. Atwater (1) enthält Mais in 100 Th. <sup>Mais.</sup> folgende Bestandtheile :

	Early Dutton	Commun Yellow	King Philip	Stowells Ever- green Sweet
Wasser	8,08	10,52	9,79	10,86
Albuminkörper	9,62	9,72	11,87	11,10
Zucker	3,00	4,78	3,05	11,64
Gummi	4,22	2,36	4,80	4,64
Stärkmehl	65,40	64,49	62,23	49,58
Fett	5,67	4,42	4,45	7,66
Cellulose	2,52	2,40	2,21	2,63
Asche	1,52	1,81	1,60	1,89
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Méhay (2) bestimmte den Gehalt an Zucker und <sup>Zuckerrüben.</sup> Oxalsäure in der Wurzel, den Stengeln und den Blättern der Zuckerrübe.

Er fand in 100 Th. :

	Wurzel	Stengel	Blätter
Krystallisirbarer Zucker . . . . .	12,00	0,25	0,00
Unkrystallisirbarer Zucker	nach Payen bestimmt 0,50	2,72	1,23
" Dubrunfaut "	0,70	3,62	1,64
" Barreswil "	0,54	3,25	1,25
Oxalsäure . . . . .	0,22	0,43	1,86
Dichtigkeit des Saftes . . . . .	106,00	102,83	102,53
Rotationsvermögen des Saftes (Soleil'scher Apparat) . . . . .	74,00	3,6	0,5.

Er glaubt, daß der unkrystallisirbare Zucker dem Invertzucker ähnlich zusammengesetzt sei, nur scheine hier der rechtsdrehende Zucker vorzuwalten.

A. Classen (3) fand bei Untersuchung von sehr <sup>Trauben.</sup> reifen Trauben (I. Franken oder Oesterreicher; II. weisse Gutedel; III. rothe Gutedel) folgende Werthe :

(1) Sil. Am. J. [2] XLVIII, 352. — (2) Compt. rend. LXIX, 754.  
— (3) J. pr. Chem. CVI, 9.

## Trauben.

1000 Grm. gaben Saft :

Derselbe enthielt in 10000 Th

Feste Bestandtheile (bei 100°)

Traubenzucker . . . . .

Freie Säure (Äpfelsäure) .

Asche . . . . .

Die Asche enthielt in 100 Th.

Chlor . . . . .

Schwefelsäure . . . . .

Phosphorsäure . . . . .

Kieselsäure . . . . .

Kali . . . . .

Natron . . . . .

Magnesia . . . . .

~~Kalk~~ . . . . .

Eisenoxyd . . . . .

Manganoxyd . . . . .

## Galläpfel.

J. Barrow (1) theilt  
über die Zusammensetzung  
äpfel mit. Sie enthalten :

	Al
Tannin . . . . .	6
Gallussäure . . . . .	
Holzfasern . . . . .	1
Wasser . . . . .	1
Farbstoff u. s. w.	

10

## Mutterkorn.

Nach J. C. Hermann  
*Mutterkorns* (*Secale cornuta*)  
Glyceride *Tripalmitin* und  
tisch aus :

22,708

69,205

8,091

---

 100,000.

(1) Chem. News XIX, 116.  
XVIII, 481.

Spuren von *Essigsäure*, *Butter-* Mutterkorn.  
*moniak* und als farbige Materie  
 beiden vorigen entstanden sind).  
 Wenzell (1) erhalten; es ist  
 ein löslicher brauner bitterer Fir-  
 nisse wird gefällt : durch Queck-  
 silbermolybdänsäure gelb, Gerbsäure  
 Eisenchlorid rothbraun, Goldchlorid  
 orange (nicht sofort) Cyankalium  
 färbt 5 pC. Wasser; die Asche

Chlornatrium  
 Kali  
 Natron  
 Kalk  
 Magnesia  
 Alaunerde  
 Eisenoxyd  
 Manganoxydul  
 Phosphorsäure  
 Kieselsäure

theilweise als metaphosphor. Salze

Ger (2) gab *Opium* ab *Opium.*  
 { 4,50 Narcotin  
 { 6,48 Caoutchouc mit Spuren von Fett,  
 worunter etwa 20 pC. unbek. Körper,  
 Schleim,  
 Salze, Pectinsäure u. farbige Materie,  
 Pectinsäure,  
  
 Asche erhalten, mithin  
 Cellulose

Wurde Opium direct eingekochte Asche. Die Pectinsäure wird zuweilen Lösung durch Essigsäure oder Alkohol gefällt. Das Pectin scheint in und nicht in den Kapseln selbst enthalten.

Zucker im  
Krapp.

Nach W. Stein (1) ist in dem Zucker enthalten. Er erhielt 8 pC. in dem ganzen Zuckergehalt auf 14 technische Gewinnung. Er empfiehlt

Pflanzent-  
wicklung  
und Bräuh-  
rung.

C. Neubauer (2) stellte chemisch an über das Reifen der Weintrauben den Trockengehalt bei 100°, die Asche, den Gehalt an Zucker, freier Säure und Wasser, die Löslichkeit, die Viskosität, die Flüssigkeit, eben so im unlöslichen Rückstand den Stickstoff und die Cellulose. Die Untersuchungen erstrecken sich über drei Monate lang steigenden Zuckergehalts und die Bildung der Zuckerarten. Er schließt, dass der Zucker in den Beerenzellen sei, und dass die Traube nicht nach dem Reife stehen. — Mit zunehmender Säure in den Trauben ab, der Gehalt an Zucker zu; hieraus schließt Er, dass von Mineralbestandtheilen die sauren Bestandtheile wandeln werden. Bei Ermittlung der Zeit, resp. der Zeit des höchsten Zuckergehalts zeigte sich, dass derselbe am Höchsten vollfaul sind. Das Gewicht nahm auf 0,625 Grm. (Rosinenbildung) für je 100 Beeren, von 1275 auf

(1) J. pr. Chem. CVII, 444. — (2) Auszüge aus den Stationen 1869 in Chem. Centr. 1869, 974.

gehalt zeigte relative Zunahme, doch fand in Wirklichkeit <sup>Pflanzenent-  
wicklung  
und Bräuh-  
rung.</sup> Abnahme von 292 (gesund grün) auf 234,6 (edelfaul) und 153,1 Grm. (geschimmelte und geschrumpfte Auslese) statt. In elf Tagen war dies ein Verlust von 34,7 pC. Die Säure sank von 11,5 auf 2,5, die Albuminate von 3,1 auf 2,7, die Mineralbestandtheile von 7,5 auf 5,6, die Summe der löslichen Bestandtheile von 282 auf 185,5 Grm. Er glaubt diesen Verlust durch Zersetzung unter Mitwirkung der Schimmelpilze herbeigeführt.

A. Petit (1) entwickelt für die nach Seiner Ansicht beim Reifen der Früchte stattfindende Verwandlung von Weinsäure und Aepfelsäure in Traubenzucker einfache Gleichungen, indem Er Kohlensäure und Sauerstoff austreten läßt, ohne jedoch den geringsten Beweis zu geben, daß es in der That so geschieht.

Nachdem Boussingault (2) sich durch einige Vorversuche überzeugt hatte, daß Blätter in einer Atmosphäre von  $\frac{1}{3}$  Vol. Kohlensäure und  $\frac{2}{3}$  Vol. Wasserstoffgas in Gegenwart von Phosphor die Kohlensäure im Sonnenlicht vollständig zu zersetzen vermögen, fand Er, daß in absoluter Dunkelheit keine Zersetzung der Kohlensäure durch die Blätter erfolgt, insofern der Phosphor in derselben Atmosphäre nicht leuchtete. Eben so wenig geschah dies nach Sonnenuntergang während der Dämmerung. Dagegen findet die Zersetzung statt noch in beträchtlich geschwächtem Licht und bei Temperaturen von 0°,5 bis 1°,5 für verschiedene Pflanzen. In weiteren Versuchen bestätigte Er die Erfahrung, daß im Dunkeln gewachsene Pflanzen sogleich mit dem Auftreten von Chlorophyll im Licht Kohlensäure zersetzen. Sobald die Pflanzen aus dem Sonnenlicht in die Dunkelheit gebracht werden, hört die Zerlegung der Kohlensäure momentan auf.

(1) Compt. rend. LXIX, 760. — (2) Compt. rend. LXV, 410; ausführl. Ann. chim. phys. [4] XVIII, 321.

Pflanzenent-  
wickelung  
und Ernäh-  
rung.

Th. Schloesing (1) suchte an Beziehungen zwischen der Transpiration und der Assimilation der Bodenbestände. Er zog deshalb eine Pflanze (A) unter in einem mäßigen Luftstrom und drei andere jede zu 12 Blättern. A verdunstete 10 Liter Wasser. Pflanze B 23,3 Liter Wasser. A gab B 21,8 pC. Asche. Die Versuche machten die anderen sechs Wochen. Er fand in A 1 pC. und zieht aus diesen gefundenen Werthen folgenden Schluss: das erste Product der Assimilation ist das Wasser. Bei normaler Vegetation werden Mineralbestandtheile in der nöthigen Menge das Stärkmehl wieder verarbeitet, bei Transpiration und hierdurch verursachte Abnahme von Mineralbestandtheilen bei Stärkmehl ohne weitere Verwendung gehäuft.

Phosphate in  
Samen

Nach F. C. Calvert (2) enthält Phosphorsäure (in löslichen Phosphaten

in der Schotenhülse . . . .

in den Samen . . . . .

in der Faser . . . . .

In der Hülse ist die Phosphorsäure mit Kali und Eisen gebunden, neben etwas Spur von Magnesia, in den Samen an Eisen, in der Faser an Spuren von Kali und Kalk. Nahezu der Basen ist an Phosphorsäure gebunden.

Der Weizen enthält in 100 Th. Phosphorsäure 0,633 bis 0,749, davon 0,394 löslicher Phosphate. Die Kleie hiervon

(1) Compt. rend. LXIX, 353. — (2) Chem

(davon 1,264 Th. löslich in Wasser), das Mehl 0,971 pC. Phosphorsäure, davon 0,080 in Form löslicher Phosphate. Es muß hierbei auffallen, daß sowohl Kleie, als auch das Mehl reicher an Phosphorsäure sind, als das ganze Korn.

A. Vogel(1) theilt Beobachtungen mit über die Aufnahme von Kieselerde durch Wasserpflanzen (*Lemna minor*).

A. Fuchs (2) zeigte, wie früher Diakonow (3), <sup>Eiweißkörper.</sup> durch Versuche, daß die in Eiweißkörpern durch Kaliumplatincyanür entstehenden Niederschläge je nach der Art und Zeitdauer des Anwaschens sehr wechselnde Zusammensetzung besitzen (von 5,8 bis 1,5 pC. Platingehalt) und daher zur Bestimmung des Aequivalents dieser Körper (4) nicht geeignet sind. Der in Eiweißlösung durch salpeters. Silber erzeugte Niederschlag enthielt nur 3,3 pC. Silber, während Lieberkühn darin 6,56 pC. gefunden hatte.

Die in angesäuerter Eiweißlösung durch Platinchlorid entstehenden Niederschläge schwanken in ihrer Zusammensetzung weniger (zwischen 7,95 und 8,77 pC. Platin nach dem Trocknen bei 100°).

Eine vorläufige Notiz von A. Danilewsky (5) über die Eiweißkörper enthält zum Theil zu unbestimmte Angaben, als daß wir sie mittheilen könnten. Wir heben hervor, daß Er ein nicht circularpolarisirendes Albumin von 2 pC. Schwefelgehalt aus Hühnereiweiß isolirt haben will. Alle Eiweißarten sollen 0,7 pC. Schwefel mit Sauerstoff unmittelbar verbunden enthalten (wie in den Sulfosäuren). Der anderweitig darin enthaltene Schwefel variire zwischen 0,2 und 1,3 pC.

(1) N. Rep. Pharm. XVIII, 109. — (2) Ann. Chem. Pharm. CLI, 372; Zeitschr. Chem. 1870, 98. — (3) Jahresber. f. 1867, 771. — (4) Vgl. Schwarzenbach, Jahresber. f. 1865, 642. — (5) Zeitschr. Chem. 1869, 41.

**Eiweiß.** Wird, nach der Angabe von D. M. eiweiß mit dem gleichen Volum Wasser auf eine Leinwand geseiht und in flacher Sonne eingetrocknet, oder auch nach in zerstreutem Licht im Trockenofen ein in Wasser völlig löslicher Rückstand nicht gerinnt. Durch Zusatz weniger Essigsäure oder anderer schwacher Säuren fällt es nicht gefällt, erlangt aber wieder die Löslichkeit zu coagulieren.

**Eiweißartige  
Stoffe des  
Blutes.**

E. Eichwald (2) theilt Untersuchungen über eiweißartigen Stoffe der Blutflüssigkeit mit. Er beschreibt zunächst die in verdünntem Blutserum durch Essigsäure sich abscheidende *Paraglobuline*. Diese werden durch Neutralsalzen, neutralisirt höchst verdünnt wird durch Säuren, selbst Kohlensäure, von dem Paraglobulin abfiltrirte Lösung mit Zusatz von sehr verdünnter Essigsäure in lockere bräunliche Massen abzuscheiden, welche sich in Salzlösung lösen, später noch mehr zu coagulieren und Auswaschen ist diese Substanz in Salzlösungen nicht löslich, aber wohl in Natronphosphat, und wird aus letzterem durch Säuren, selbst durch Kohlensäure gefällt. *Syntonin* sein.

Das vom Paraglobulin und dem Syntonin befreite verdünnte Serum scheidet auf Zusatz von Essigsäure und abermaligem starkem Zusatz von Syntonin ab und es bleiben zuletzt beim Kochen coagulirende Substanzen zurück.

(1) Bull. soc. chim. [2] XI, 470; Zeits.

(2) Aus der St. Petersburger medicin. Zeitschr. Centr. 1869, 561.



schließt hiernach, daß das sog. Blutalbumin ein Gemenge zweier Substanzen, nämlich von Paraglobulin und syntongebender Substanz sei.

Eiweißartige  
Stoffe des  
Bluts.

Das durch Säuren aus einem Gemenge gleicher Volume Blutserum und Kochsalzlösung gefällte sog. *Acidalbumin* ist nach Eichwald ein Gemenge von Syntonin und Paraglobulin. Löst man es in Wasser, so kann durch Sodalösung allmählig Syntonin niedergeschlagen werden, während Paraglobulin gelöst bleibt; durch Salzsäure von 10 pC. Gehalt wird aber letzteres in Syntonin verwandelt.

Die Lösungen von Syntonin in Ammoniak unterscheiden sich von den Lösungen in Natron dadurch, daß sie durch Neutralisation oder Ansäuern mit Salzsäure oder Essigsäure nicht gefällt werden; sie gerinnen aber beim Erwärmen genau wie sog. lösliches Albumin, und verhalten sich überhaupt, wie von Paraglobulin befreites Blutserum.

Eichwald gelangte durch Seine Versuche mit Herzbeutel Flüssigkeit vom Rinde zu dem Resultat, daß Kohlensäure die Abscheidung des Fibrins beschleunige, nicht etwa mechanisch wirke, sondern als Säure. Diese Flüssigkeit enthalte dieselben Bestandtheile wie das Blutplasma und gerinne nur wegen größeren Alkaligehalts langsamer als letzteres.

Die Reindarstellung der fibrinbildenden Substanz des Blutes gelingt, nach Eichwald, indem Plasma (erhalten aus 5 Vol. Pferdeblut und 1 Vol. gesättigter Glaubersalzlösung beim Stehen) mit dem gleichen Volum gesättigter Kochsalzlösung gefällt (wobei Paraglobulin gelöst bleibt) und mit einer Mischung von 1 Vol. Salzlösung und 2 Vol. Wasser bei möglichstem Luftabschluß ausgewaschen wird. Der Rückstand löst sich in Wasser langsam, die Lösung gerinnt aber schnell.

Die Ursache der Gerinnung des Bluts findet Eichwald in der sehr rasch eintretenden Abschwächung der Alkaleszenz des Blutes, sowie ferner darin, daß die rothen Blutkörperchen Sauerstoff aufnehmen und Kohlensäure abscheiden.

**Fibrin.** Nach A. Béchamp u  
des Bluts nur eine Pseudon  
krozymen des Bluts und e  
Hülfe der eiweißartigen Su  
scheiden.

**Maisfibrin.** H. Ritthausen (2) f  
stickstoffhaltigen Bestandthe  
gaben von Stepf (3) best  
kleberartiger Körper abge  
von Stepf als *Zeïn* bezeich  
sen in folgender Weise das  
85 procentigem Weingeist ei  
rirt, filtrirt und die Lösung  
Volum concentrirt. Die be  
röthliche Masse wird unter  
Weingeist gelöst und durch  
hol der größte Theil des G  
Lösung auch in dünnem St  
sich abscheidenden weissen  
mit absolutem Weingeist au  
Weise etwa 5 pC. eines v  
bezeichneten Körpers.

Nach der Behandlung  
das Maisfibrin äußerst zäh,  
barkeit, völlig getrocknet e  
in größeren Stücken brüchi  
löst sich nicht in Wasser, v  
reichlich in 70 bis 90 proce  
Kälte, schneller beim Erwä  
beim Verdampfen des Wein  
ab, sondern es bleibt zuletzt  
Glasplatten zu farblosen zu

(1) Compt. rend. LXIX, 713.  
Centr. 1869, 593; Zeitschr. Chem  
592.

trocknet. In sehr verdünnter Kalilauge (von 0,1 pC. Ge-<sup>Maisfibrin.</sup>halt) löst es sich leicht und wird durch Neutralisation mit Säuren wieder unverändert gefällt. Eisessig löst es namentlich in der Wärme leicht auf, und auf Zusatz von Blutlaugensalz, basisch-essigs. Blei und vielen andern Salzen entstehen Niederschläge. Concentrirte Salzsäure giebt in der Kälte eine wenig bräunlich gefärbte Lösung.

Durch anhaltendes Kochen mit Wasser oder sehr verdünntem Weingeist verliert das Maisfibrin seine Löslichkeit in Weingeist, sowie in Kalilauge und in Eisessig. Die Zusammensetzung des Maisfibrins wurde im Mittel von sechs gut übereinstimmenden Analysen in 100 Th. gefunden zu 54,69 Kohlenstoff, 7,51 Wasserstoff, 15,58 Stickstoff, 0,69 Schwefel und 21,53 Sauerstoff. Sie zeigte keine Veränderung nach wiederholtem Auflösen in Weingeist oder in Kalilauge und Fällen durch Säure. Die Substanz zeigt daher mit dem *Glutenfibrin* (1) des Weizenklebers die größte Aehnlichkeit, ist aber in der Zusammensetzung etwas davon abweichend.

W. Kreusler (2) stellte aus dem Hafer einen dem <sup>Pflanzenleim.</sup> Pflanzenleim ähnlichen Körper dar, dessen Zusammensetzung sich wesentlich nur im Schwefelgehalt von letzterem unterscheidet. Geschroteter Hafer wurde mit Weingeist von 80 pC. sechs Stunden bei gewöhnlicher Temperatur digerirt (oder auch bis nahe zum Sieden erwärmt), hierauf filtrirt und die Lösung auf  $\frac{1}{3}$  eingedampft. Die sich abscheidende Masse wurde zuerst mit absolutem Alkohol ausgezogen, dann mit Aether, zuletzt nochmals mit absolutem Alkohol behandelt. Der Rückstand war in verdünnter Essigsäure nur zum Theil löslich; das Gelöste wurde durch Abstumpfen mit Kali gefällt, wobei der Niederschlag zum Theil aus noch saurer Lösung sich abschied, und in

(1) Jahresber. f. 1866, 719. — (2) J. pr. Chem. CVII, 17; Chem. Centr. 1869, 609; Zeitschr. Chem. 1870, 92.

60procentigem Weingeist in der W  
soluten Alkohol endlich wieder abg  
maliger Wiederholung dieser Behan  
stanz 17,3 pC. Stickstoff, und endlic  
holt in Weingeist gelöst und mit ab  
worden war, enthielt sie in 100 The  
peratur getrocknet?) 52,7 Kohlen  
17,7 Stickstoff, 1,66 Schwefel und 2

In seinen Eigenschaften stimmt  
bezeichnete Körper vollkommen mit  
aus Eiweiß überein.

Durch eine sehr verdünnte Kal  
ler dem Hafer einen *leguminartigen*  
eigsäure gefällt und durch Wiederhe  
tion, sowie durch Behandlung mit  
und mit Aether gereinigt wurde. E  
1,3 bis 1,8 pC. Asche und nach Al  
(bei 140° getrocknet) :

Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff
51,63	7,49	17,16

Seine Zusammensetzung näher  
der des Legumins, so daß Kreusl  
*min* bezeichnet.

H. Ritthausen (2) theilt mi  
früher (3) als *Leguminsäure* bezei  
menge von Asparaginsäure und *Glut*  
noch nicht isolirten Substanz ist. ]  
menges geschieht am Besten durch E  
dem 50- bis 60procentigem Wein  
Asparaginsäure bestehende schwer l

(1) Jahresber. f. 1863, 618. — (2) Vorl  
CVI, 445; ausführl. J. pr. Chem. CVII, 21  
682; Zeitschr. Chem. 1870, 126. — (3) J  
(4) Jahresber. f. 1866, 719.

Auflösen in kochendem Wasser und Entfärben mit Thierkohle beim Erkalten in gänzenden Krystallen erhalten wird. Die aus den weingeistigen Lösungen beim Erkalten sich abscheidenden Knollen geben bei wiederholter Behandlung noch weitere Mengen von Asparaginsäure. Schneller erhält man die Asparaginsäure durch Kochen der wässrigen Lösung des Gemenges mit kohlens. Kupferoxyd, wobei asparagins. Kupferoxyd beim Erkalten der filtrirten Lösung sich abscheidet.

Asparagin-  
säure aus Ei-  
weißkörpern.

Die so dargestellte Asparaginsäure  $C_4H_7NO_4$  krystallisirte, so lange sie noch nicht völlig rein war, in ziemlich großen *rhombischen* Prismen, die nach den Messungen vom Rath's das Axenverhältniß  $a : b : c = 0,7929 : 1 : 0,5433$  zeigen, und meist Combinationen des verticalen Prisma's ( $a : b : \infty c$ ) mit einem Querprisma ( $a : c : \infty b$ ) sind. Die reine Säure konnte nur in zur Messung ungeeigneten Krystallblättern dargestellt werden. Die Lösung in verdünnter Salpetersäure zeigte sich rechtsdrehend; Molecularrotationsvermögen  $[\alpha]_D = +25^{\circ},16$ . Das *Kupfersalz* dieser Asparaginsäure krystallisirte in feinen blauen Nadeln, die bei  $140^{\circ} 29,1$  pC. Wasser verloren und der Formel  $C_4H_5CuNO_4 + 4\frac{1}{2} H_2O$  entsprachen. (Nach Desaignes enthält das asparagins. Kupfer 5 Mol. Wasser.) Auch das Baryt- und das Silbersalz entsprachen den bekannten Salzen der Asparaginsäure. Durch Einwirkung von salpetriger Säure wurde endlich Aepfelsäure daraus erhalten.

Die *Glutaminsäure*  $C_5H_9NO_4$  bleibt in den weingeistigen Mutterlaugen zunächst gelöst, wird aber beim Verdunsten daraus in Tetraëdern krystallisirt erhalten, Anfangs mit Asparaginsäure gemengt, von der sie durch wiederholtes Umkrystallisiren getrennt werden. Sie krystallisirt (nach den Bestimmungen vom Rath's) in rhombischen Tetraëdern (1); Axenverhältniß  $0,80115 : 1 : 1,1788$ . Ge-

Glutamin-  
säure aus Ei-  
weißkörpern.

(1) Vgl. Werther's Krystallbestimmung, Jahresber. f. 1866, 720.

Glutaminsäure aus Fl.  
weisskörpern.

wöhnlich tritt nur das rechte Tetra Combination mit dem Gegentetraed kohlen. Kupferoxyd wurde eine tie welche nach einigen Tagen glänz stalle  $C_5H_7CuNO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$  abserfrei wurden. Auch die aus Klel gestellte Säure zeigte bei neuen Verhalten. Wird die Lösung die säure oder Salzsäure bis zur schwa gestumpft, so scheiden sich bald k ab, die nur 2 Mol. Wasser enthalte

Die Glutaminsäure wirkt rechts hungsvermögen  $[\alpha]_D = 34^{\circ},7$ . (Vg loges der Asparaginsäure, diesen E

Die Asparaginsäure wurde auch aus Casein, Eiweiss, Vitellin und I mit Schwefelsäure gewonnen. Er w Verfahren an, wie Ritthausen hierbei erhaltenen Asparaginsäure v aminsäure konnte nicht gefunden w

Thierchemie.  
Milch.

Wir geben folgende Zusamm Commaille erhaltenen Resultate der Milch von Thieren in Algier (3 von Marseille (4). Die Ausführung nach dem Verfahren von Millon 1000 Th. Milch enthalten :

(1) J. pr. Chem. CVII, 240; Chem. ( Chem. 1870, 98. — (2) Vgl. Jahresber. f. [4] X, 96. — (4) J. pharm. [4] X, 251. —

*Milch von Thieren in Algier :*

	von Kühen arabis. Race		von Kühen breton. Race	von Ziegen			von Schafen
	(1) 8 Tage	10 Mo- nate	5 Monate	35 Tage	1 Jahr	2 Mon.	
Butter . . . . .	37,98	53,35	39,30	39,43	61,49	41,07	58,75
Casein . . . . .	33,90	35,70	36,83	29,86	36,51	30,00	41,85
Milchzucker . . . .	47,79	43,86	41,84	43,04	49,84	57,20	44,94
Lactalbumin . . . .	16,49	0,94	1,26	9,42	9,29	7,94	11,30
Lactoprotein . . . .	—	3,93	4,37	—	—	—	3,16
Organische Säuren	—	4,03	8,61	—	—	—	4,63
Asche . . . . .	7,82	6,10	6,93	7,44	7,00	7,73	9,22
	143,98	147,91	139,14	132,53	164,13	143,94	168,85.

(1) Zeit nach dem Kalben.

*Milch von Kühen aus der Nähe von Marseille :*

	Erste Milch aus dem Euter	Erste Mel- kung	Zweite Melkung	Dritte Mel- kung	Schlempe- fütterung	Trockenes Futter
Butter . . . . .	11,55	38,70	64,20	82,25	18,20	30,25
Casein . . . . .	33,15	32,80	32,05	30,25	26,40	28,25
Milchzucker . . . .	34,43	37,09	32,57	36,83	33,80	37,09
Lactalbumin . . . .	5,01	5,06	4,51	3,32	4,30	3,05
Lactoprot. und org. Säuren	24,10	14,30	16,47	10,00	5,13	19,30
Asche . . . . .	7,15	5,06	5,64	5,76	5,73	6,11
	115,39	133,01	155,44	168,41	93,56	124,05.

E. H. v. Baumhauer (1) erhielt bei der Unter-<sup>Milch.</sup>suchung der Kuhmilch nach Seinem Verfahren (vgl. diesen Bericht bei analytische Chemie) folgende Resultate :

1000 CC. Milch enthielten (wir geben nur die Grenzwerte von 112 Analysen) :

	Milch bei Stallfütterung	Colostrum	Milch von Kühen auf der Weide
Butter . . . . .	19,5 bis 43,4	77,1 bis 22,6	21,4 bis 38,5
Milchzucker . . . .	35,5 „ 47,4		— „ —
In Wasser löslich außerdem . . . .	11,3 „ 20,8		— „ —
In Wasser unlösl.	24,1 „ 44,8		— „ —
Mineralbestandth.	6,8 „ 8,0	12,3 „ 10,0	6,8 „ 7,6
Summe der nicht flücht. Bestandth.	104,4 „ 137,4	288,5 „ 205,9	112,9 „ 129,6.

(1) Archiv. néerland. IV, 262.

Schweine-  
milch.

Ch. A. Cameron (1) fi  
der schwer zu erhaltenden Schw  
Gewicht) :

Wasser

I-

Casein

Milchzucker

Mineralbestandth

E. Brücke (2) weist nach  
weiskörper im Organismus auf  
her in Peptone verwandelt wor

C. Voit theilt Seine Vers  
Ansichten über die Fettbildung  
lich (3) mit.

Magenst.

E. N. Horsford (4) entwi  
die Ausscheidung freier Salzsäu

Eigenthüm-  
liche Farbe-  
bestandtheile.

O. Schultzen und L. H  
von Menschen bei acuter Leber  
*delsäure* bezeichnete Säure. D  
dampfen zuerst Tyrosin und L  
wurde mit Weingeist ausgefällt  
und der Rückstand, nach dem Z  
säure, mit Aether ausgeschüttet  
nach dem Abdestilliren Oeltr  
welche letztere sich in Wasser  
Bleizucker ein gefärbter Nieder  
Bleiessig einen körnig-krystallin  
Durch Zerlegen des Bleisalze  
wurde die Oxymandelsäure  $C_8H$

(1) Chem. News XIX, 217. — (2)  
LIX, 612; im Ausz. J. pr. Chem. C  
Biologie V, 79, 329, 431. — (4) 1  
Chem. News XIX, 229. — (5) Aus d  
hausen XV, 72 in Chem. Centr. 1869,



sen Nadeln erhalten. Sie schmilzt bei 162°. Die Magnesium-  
Salze zerfallen  
bei 162°. Salze enthalten etwa 4,6 pC. Wasser, sie verwit-  
tern in Schwefelsäure. In warmem Wasser, in Weingeist  
und Aether ist sie leicht löslich, etwas weniger in kal-  
tem Wasser. Bei der Destillation mit Kalkhydrat wurde  
das Salz erhalten. Das *Kalksalz* der Säure  $(C_8H_7O_4)_2Ca$   
 $H_2O$  krystallisirt in farblosen glasglänzenden Nadeln.  
Aus einem in gleicher Weise behandelten Harn bei  
Phosphorvergiftung hinterließ der Aetherauszug  
einen Syrup, aus welchen sich warzenförmig gruppirte  
rhombische Blättchen absetzten. Sie waren eine  
stickstoffhaltige Säure, welche nicht durch Bleiessig, aber  
durch Silberlösung gefällt wurden. Der Silberniederschlag  
enthalt 33,9 pC. Silber und krystallisirte aus kochendem  
Wasser in glänzend weißen Nadeln. Die Säure zersetzte  
sich beim Erhitzen und gab bei der Destillation mit Kalk  
das Salz. Sie schmolz bei 184 bis 185°.

D. Schultzen und M. Nencki (1) haben beobach- Leucin und  
Glycocoll im  
Organismus.  
tet, daß *Acetamid* von Hunden unverändert im Harn aus-  
geschieden wird, *Glycocoll* und *Leucin*, welche den Hun-  
den gegeben wurden, erschienen nicht wieder im Harn,  
sondern bewirkten eine entsprechende Vermehrung der  
Stickstoffausscheidung (auf 1 Mol. Glycocoll nahezu 1 Mol.  
Stickstoff); Phenylglycocoll wirkte tödtlich.

M. Märker und E. Schulze (2) machen Mit- Schafwolle.  
theilungen über die Zusammensetzung der rohen Schaf-

In 100 Th. lufttrockener Wolle sind enthalten :

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 566. — (2) J. pr. Chem.  
1870, 193; Zeitschr. Chem. 1870, 281; Chem. Centr. 1870, 698.

Schafwolle. =

Wolle

Schmutz . . . . . | 2,95 | -

Der in Wasser lösliche  
enthielt in 100 Theilen :

	Wolle	
	g	
Organische Stoffe . . .	58,92	0
Darin Stickstoff . . .	1,85	
Mineralstoffe (kohlen- säurefrei) . . . . .	41,08	4

Der Gehalt an Ammon  
Wollschweisses nur 0,06 bis  
außer diesem noch andere  
enthalten (vielleicht Harnstoff  
nachweisbar.

Der Gehalt der Rohwolle  
bis 4,08 pC. Die Asche der  
Zusammensetzung :

	2 u. 3 vereinigt	4. u. 5 vereinigt	Schafwolle.
Kali	58,94	63,45	
Natron	2,76	Spur	
Kalk	2,44	2,19	
Magnesia	1,07	0,85	
Chlor	4,25	3,83	
Schwefelsäure	3,13	3,20	
Phosphorsäure	0,73	0,70	
Kieselsäure	1,39	1,07	
Kohlensäure	25,79	25,38	
Ab O für Cl	0,96	0,86	
Summe	99,54	99,77	

Spuren von Eisenoxyd blieben unbestimmt.

Die reine Wollfaser wurde analysirt und enthielt in 100 Theilen (nach Abzug von 0,08 bis 0,37 pC. Asche) :

	2	3	4	5	7	8
Kohlenstoff . . . .	49,25	49,49	49,67	49,89	49,58	50,46
Wasserstoff . . . .	7,57	7,58	7,26	7,36	7,19	7,37
Stickstoff . . . .	15,86	15,55	16,01	16,08	15,54	15,73
Schwefel . . . .	3,66	3,73	3,41	3,57	3,69	3,43
Sauerstoff . . . .	23,66	23,65	23,65	23,10	24,00	23,01

S. Cloëz (1) macht Mittheilungen über die Bestandtheile des Wollschweisses der Schafe, wobei Er besonders das Verhältniß zwischen dem Kali- und Natrongehalt berücksichtigt. 100 Th. der löslichen Bestandtheile der Asche des Wollschweisses enthalten :

	1	2	3	4	5	6	7	8
Kohlens. Kali . . . .	84,80	85,27	88,65	87,14	87,02	87,27	86,65	88,58
Schwefels. Kali . . . .	—	—	—	3,81	4,06	3,59	5,04	5,76
Schwefels. Natron . . . .	4,65	4,33	3,40	0,42	0,52	0,68	0,28	1,20
Chlornatrium . . . .	10,45	9,75	7,83	8,57	8,41	8,27	7,98	4,42
Natrongehalt auf 1000 Th.								
Kali . . . . .	131	130	93	77	76	76	70	36

(1) Bull. soc. chim. [2] XII, 23.

141a. Der Gehalt an Wollschw  
und 40 pC. der Rohwolle.

Nr. 1 bis 5 stammt von S  
Meeres weideten, Nr. 6 weidet  
fernt, Nr. 7 zu Saint-Valery-su  
vom Meer entfernt.

Die löslichen Bestandtheil  
schweißes fand Cloëz in 100

Kohlens. Kali  
Schwefels. Kali  
Chlorkalium .  
Chlornatrium

142a. Ch. Mène (1) untersucht  
Seide und fand hierbei folgend

Kohlenstoff  
Wasserstoff  
Stickstoff  
Sauerstoff  
Wasser  
Asche  
Dichtigkeit —  
Fibroin —  
In Wasser löslich  
In Aether „  
In Essigsäure „

C. Karmrodt (2) fand  
denraupen ausgeschiedenen Tro  
und Kali (45,5 pC. der Trock  
geschlüpften Seidenspinnern ar  
hielten in 100 Th. der trocken

(1) Compt. rend. LXIX, 828. —  
suchstationen in Chem. Centr. 1869,

Kali	6,38	Chlor	0,58
Natron	0,52	Phosphorsäure	4,34
Magnesia	4,03	Schwefelsäure	1,43
Kalk	1,05	Kieselsäure	1,51
Eisenoxyd	0,40	Kohlensäure	0,82.

Außerdem 56,83 pC. Harnsäure (berechnet nach dem 17,05 pC. betragenden Stickstoffgehalt) und 22,16 pC. andere organische Stoffe.

E. N. Horsford (1) hat in einem längere Zeit in <sup>Fluor im Gehirn.</sup> Spiritus aufbewahrten, dann aber eingetrockneten Gehirn eines Menschen einen Gehalt von *Fluor* nachgewiesen. Das Gehirn wurde mit Kalk gemischt, im Platintiegel geglüht, hierauf mit Kieselsäure zerrieben und mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt. Es entwickelte sich hierbei Fluorkiesel, wie sich daran zeigte, daß auf einem mit Wasser befeuchteten Glasstab, der in den Dampf gehalten wurde, sich ein Häutchen von Kieselsäure absetzte. Die Reagentien wurden vorher auf einen Fluorgehalt geprüft.

Auf Beiträge zur Kenntniss der *Gallen-* und *Harnpigmente* von M. Jaffe (2), welche hauptsächlich die Absorptionsstreifen im Spectrum berücksichtigen, können wir nur verweisen.

A. W. Church (3) hat aus den Federn von Turaco <sup>Turacin.</sup> (vier Species) einen eigenthümlichen Farbstoff dargestellt und als *Turacin* bezeichnet. Er wird durch verdünnte alkalische Lösungen ausgezogen und durch Säuren gefällt. Es wird von Ihm nur mitgetheilt, daß er 5,9 pC. Kupfer enthält. Das Spectrum desselben (in welcher Lösung?) zeigt zwei schwarze Absorptionsstreifen.

Ch. Mène (4) giebt folgende Zusammenstellung der <sup>Cochenille und Kermes.</sup> Resultate Seiner Untersuchungen :

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 202; Zeitschr. Chem. 1869, 409. — (2) J. pr. Chem. CIV, 401; Zeitschr. Chem. 1869, 666. — (3) Lond. R. Soc. Proc. XVII, 436; Chem. News XIX, 265; Pogg. Ann. CXXXVII, 496; Zeitschr. Chem. 1869, 445. — (4) Compt. rend. LXVIII, 666; J. pr. Chem. CVI, 314.

	Cochenille			
	Guatemala	Canarien	sog. todte	Jav
Wasser u. Verlust	4,700	6,060	4,185	8,0
Stearin . . . .	8,155	10,181	8,090	4,5
Margarin . . . .	8,451	8,298	8,007	3,1
Unlös. Stoffe . .	6,172	6,004	12,712	14,1
Stickstoffhaltige Stoffe . . . .	7,115	7,152	15,145	12,1
In Wasser lösliche Stoffe . . . .	13,208	10,031	30,674	17,6
Farbstoffe . . . .	48,823	49,007	26,172	33,7
Asche . . . .	3,376	3,322	5,065	6,2
	100,000	100,000	100,000	100,0

Lutein.

Den im *Corpus luteum* der welchen Piccolo und Lieb zeichneten, benennt J. L. W Derselbe Körper kommt nach dem Blutserum, Eidotter und Eierstockgeschwülsten und Cy vor. Im Pflanzenreich findet e den Carotten und in vielen Stau nicht an, wie man diesen Kösterin, womit er stets gemengt beschreibt nur die Absorption: scher und weingeistiger Lösu rhombischen Blättern krystallis (oxydul?) fällt ihn (aus welche gelber Farbe; salpeters. Quec gelben, beim Stehen weiß wer

Gallenfarbstoffe.

R. L. Maly (3) hat Seine lenfarbstoffe (4) fortgesetzt. E verschiedenen Mengen von Bro

(1) Jahresber. f. 1868, 828. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 63 Chem. CVI, 414. — (3) Wien. Acad. (4) Jahresber. f. 1868, 824.

verschiedenen Farben bei der Gmelin'schen Reaction <sup>Gallenfarbstoffe.</sup> verbraucht werden. Das blaue Oxydationsproduct entsteht vorzüglich schön, wenn man zu dem in Chloroform vertheilten Cholepyrrhin alkoholische Bromlösung tröpfelt. Sobald das reine Blau eingetreten, wurde die Flüssigkeit der Verdunstung überlassen, wobei eine glänzende dunkle Masse hinterblieb, die in dünner Schichte über dem Porcellan dunkelgrün erschien, aber sich in Alkohol sofort prachtvoll blau löste. Aether nimmt weniger davon auf, wohl aber Alkohol-Aether. Die alkoholische blaue (etwas bromwasserstoffhaltige) Lösung zeigte folgende Reactionen. Mit verdünnter Salpetersäure schwach erwärmt geht die blaue Farbe langsam durch Violett und Purpurroth in Hellbraun über. Mit Aetzkali entsteht eine schmutzig saftgrüne Flüssigkeit, die durch Salzsäure wieder blau wird; mit Ammoniak dunkelindigblaue Flüssigkeit, durch Salzsäure wieder feurig blau. Bleizuckerlösung giebt einen dunkelgrünblauen Niederschlag; das Filtrat ist nicht vollständig entfärbt. Salpeters. Silber gab nur etwas Bromsilber; nach dessen Entfernung fällte etwas Ammoniak einen schwarzbraunen Niederschlag, der in Essigsäure und Alkohol gelöst eine Anfangs violette, dann schön blaue Lösung ab. Mit Salzsäure und Zink wird die blaue Lösung langsam dunkelgrün, dann saftgrün; Salzsäure allein verändert die Farbe nicht. Schwefelwasserstoff giebt eine feurig grüne Lösung und dann Biliverdinflocken unter fast völliger Entfärbung. Mit einigen Tropfen Salpetersäure gemischt und über Schwefelsäure geschichtet, erhält man den Rest der Gallenfarbstoffprobe besonders schön. Ammoniak und Chlorcalcium geben einen dunkelindigblauen, langsam sich bildenden Niederschlag. — Das Endproduct der Oxydation, *Choletelin*, hat in alkoholischer oder Chloroformlösung eine hellbraune Farbe mit einem Stich ins Rothe; in concentrirter alkalischer Lösung ist es kastanienbraun. Am Besten stellt man es dar durch Oxydation des in Alkohol suspendirten Cholepyrrhins mittelst salpetriger

**Gallenfarbstoffe.** Säure. Gießt man d Wasser, so scheidet si farbigen Flocken ab, und sich gut abfiltrir bilden sie ein braunes mittels kann man das Verdünnte ätzende ur brauner Farbe sehr leic fällen es daraus in F lösen es, eben so Aet von Wasser gefällt, vo von Ammoniak. Schw Einwirkung, auch nie Menge des zur Bildung hatte das Cholepyrrhin die Analyse ergab Za (= Cholepyrrhin — C deshalb, da keine Bildsäure stattgefunden hal vorschlagen zu dürfen. verdünntem wässerigem unter fast vollständiger eisenoxxydfarbige Flock von drei fractionirten F Silberverbindung  $C_{16}H_4$  von concentrirter Salpe zu werden, namentlich trockener Destillation n ges Destillat erhalten, Carbonsäure nachweiser

**Ohrenschmalz.**

J. E. Petrequi  
setzung des *Ohrenschmalz*  
lier's Versuchen :





## Analytisc

---

A. Emmerling (1) hat ausgedehnte Untersuchungen zu ermitteln, welche bei Alkalischen Lösungen auf Glas stehen. Bei Versuchen mit Alkalien Capacität und Anwendung Alkalischer Lösung (unter Erwärmen des Wassers) zeigte sich, daß Glasgefäße erleidet, abhängig von der Temperatur des Kochens; 2) von der Größe des Gefäßes; 3) von dem Zustande des Glases; 4) von dem Gebrauche etwas ansehnlicher Menge des Glases; 5) von der Concentrationsgrade der Lösung. Die Abnutzung des Glases ist ohne allen Einfluß von Ständer bei Gr.-Rht der Zusammensetzung :

(1) Ann. Chem. Pharm. CL, Zeitschr. Chem. 1869, 584; Dingl. J. 47.

$\text{SiO}_2$	73,79	an
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,58	
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,00	
$\text{MnO}$	0,32	
$\text{CaO}$	8,61	
$\text{MgO}$	0,12	
$\text{NaO}$	13,94	
$\text{KO}$	0,60	
	<hr/> 98,64	

. beim Kochen mit destillirtem Wasser währ-  
 ten Stunde eine Gewichtsabnahme von 0,0039  
 und der zweiten von 0,0027 Grm., während der  
 reifsigsten Werthe zwischen 0,0025 und 0,0015  
 Mittel pro Stunde 0,0021 Grm. Bei Anwen-  
 der Salzsäure von 11 pC. löste sich nur in  
 unde eine erhebliche Menge, 0,0042 Grm. in  
 3 Grm. in einem zweiten Versuch, während  
 Gewichtsabnahme pro Stunde nur 0,0009 bis  
 betrug. Auch bei Ammoniakflüssigkeit von  
 sich der Verlust in den ersten Stunden gröfser,  
 oportional der Zeit = 0,0033 bis 0,0029 Grm.

Die angreifende Wirkung von Salmiaklösung  
 ich in dem Grade, wie diese beim Kochen  
 Die Einwirkung von Salzsäure verschiedener  
 en erreicht bei einem Gehalt von 0,2 bis 3 pC.  
 , indem sie fast verschwindend klein wird,  
 sowohl bei gröfserer Verdünnung, als auch  
 Concentration wächst (0,00065 Grm. pro Stunde  
 , 0,00049 Grm. bei 22 pC.). Von Salpeter-  
 schon 0,008 pC. hin die lösende Wirkung  
 aufzuheben, 0,1 pC. löste 0,0006 Grm., 1 pC.

Schwefelsäure greift bedeutend stärker an,  
 jedoch fast gleich bei verschiedener Concen-  
 achtet wurde zwischen 0,25 und 25 pC. eine  
 hme von circa 0,0038 Grm. pro Stunde;  
 pC., ergab 0,0002, Essigsäure 0,0001 Grm.

Da es bekannt  
 Glas stark angrei  
 dünnsten Lösungen  
 im Mittel von d  
 0,25 pC. 0,0180 G  
 Verdünnen auf 0,  
 hydrat verursachte  
 0,025 pC. von 0,0  
 9 pC. Ammoniak  
 einige Tropfen vo  
 von 0,0020 Grm.

Von Salzlösu  
 kalium, Chlornat  
 eine etwas gering  
 wie destillirtes W  
 nicht mehr ganz  
 wendet wurden.  
 schwefels. Natron  
 das Doppelte, d  
 des Wassers um  
 gen von oxala. A  
 Wassers; Zusatz  
 dieselbe bedeuten

Durch Versu  
 messer wurde be  
 der benetzten Ob  
 der Glaskolben  
 obigen Resultate  
 übertragen, giebt  
 stündlichen Gewi  
 welcher  $a'$  das ge  
 o die während d  
 eines beliebigen C  
 (19000 ist die bei  
 fläche in Quadrat

An den experimentellen Nachweis, daß der Gewichts-<sup>a</sup> verlust pro Stunde derselbe bleibt, ob 400 CC. Wasser in  $1\frac{3}{4}$  Stunden oder in  $5\frac{3}{4}$  Stunden verdampft werden, knüpfte Er Versuche über die Einwirkung bei niedriger Temperatur. Es zeigte sich, daß diese mit der Temperatur rasch abnimmt, daß die obige Regelmäßigkeit also nur beobachtet wird, so lange überhaupt noch ein Kochen stattfindet.

Die Analyse der Rückstände, welche fünf verschiedene Lösungen nach 18- bis 24stündigem Kochen beim Eindampfen lieferten, ergab :

Bei Anwendung von	Wasser	Schwefelsäure von 0,25 pC.	Ammoniak	Kohlens. Natron 1 pC.	Oxals. Ammon 1 pC.	1 2
Unlös. Rückstand	—	—	8,0	—	—	
SiO <sub>2</sub> . . . . .	68,1	69,9	65,7	74,7	78,2	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	—	—	1,1	2,8	—	
CaO . . . . .	11,4	9,0	8,0	8,6	11,6	
NaO . . . . .	20,5	21,1	17,2	18,9	15,2	
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	

Wenn man berücksichtigt, daß die verwendeten Substanzmengen nur 0,03 bis 0,2 Grm. betrugen, und daß das Natron durch Eindampfen des letzten Filtrats bestimmt wurde, so ergibt sich, daß die Bestandtheile des Glases ungefähr in denselben Verhältnissen von den verschiedenen kochenden Lösungen aufgenommen werden, wie sie im Glase selbst enthalten sind.

Um zu vergleichen, wie sich verschiedene Glassorten gegen kochende Lösungen verhalten, wurden außer den früher erwähnten Kolben noch solche von einer zweiten Sendung derselben Glashütte, mit b bezeichnet, thüringer Glas c und böhmisches d zu Versuchen benutzt. Diese Glassorten enthielten :

Allgemeines.

	b	c
SiO <sub>2</sub>	72,69	74,14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,63	1,15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,97	0,68
MnO	0,54	0,49
CaO	9,20	6,94
MgO	0,34	0,24
NaO	12,83	15,07
KO	1,77	0,60
	98,97	99,31

Kolben des ersten Glases, a, schon f behandelt, verloren bei neuen Versuche pro Stunde im Mittel 0,0013 Grm., v behandelt 0,0016 Grm., mit Lösungen v gekocht 0,0017 Grm., Kolben von b ( von c 0,0024 Grm. und von d 0,0018 Gr Kolben zeigt also der von böhmischen Widerstand; längere Zeit gebrauchte l weniger als neue angegriffen, da die C durch den Gebrauch Aenderungen erle tron löste bei einem Gehalt von 0,1 pC Grm., von b 0,0137 Grm., von c 0,01 0,0215 Grm. Salzsäure verhinderte die sers auf alle vier Glassorten, wenn sie 0,1 bis 1 pC. vorhanden war, eben Schwefelsäure von 1 pC. löste von C solche von 24 pC. gar nichts, während 0,0050 Grm., letztere 0,0062 Grm. gleich grosser Oberflächen berechnet) mische Glas erweist also auch hier standsfähigkeit. Doch sind die Verschi sultate bei den drei übrigen Glasau Hauptbestandtheile bis um 3 pC. von so gering, dafs man diese Resultate ähnlicher Zusammensetzung wird anwe

Berliner Porcellanschalen von circ wurden bei dreistündigem Kochen z

Königswasser, concentrirter Schwefelsäure und Salpeter-<sup>Allgemeines.</sup>säure von 32 pC. nicht angegriffen. Salzsäure von 20 pC. löste pro Stunde 0,00003 Grm., Schwefelsäure von 24 pC. 0,00005 Grm., Ammoniak von 9 pC. 0,0001 Grm., kohlens. Natron von 6 pC. 0,0038 Grm., Kalilauge von 1 pC. 0,0061 Grm. Hieraus geht hervor, daß das Porcellan in allen Fällen weniger als das Glas angegriffen wird, weshalb dasselbe bei Analysen überall, wo es die Umstände erlauben, den Glasgefäßen vorzuziehen ist. Für den Gebrauch des letzteren ergeben sich folgende Vorsichtsmaßregeln: Vermeidung aller, auch noch so verdünnter alkalischer Lösungen, also Ansäuern vor dem Verdampfen, wo es irgend möglich ist; Vermeidung ganz neuer Gefäße, und Abkürzung der Kochzeit, resp. Verminderung der einzudampfenden Waschwasser, wozu die Methode des Filtrirens und Auswaschens der Niederschläge von Bunsen (1) so vortreffliche Mittel zur Hand giebt. Eine einfache Berechnung zeigt, daß bei einer mit 1 Grm. Substanz angestellten Analyse durch fünfstündiges Auswaschen eines Niederschlages mit in einer Spritzflasche kochendem Wasser ein bis zu 0,7 pC. gehender Fehler allein durch aus dem Glase zugeführte Kieselsäure entstehen kann.

W. J. Russell (2) wies darauf hin, daß sich manche <sup>Volumetri-</sup>quantitativen Bestimmungen bequem und genau durch Mes-<sup>sche Analyse.</sup>sung des bei gewissen Reactionen entwickelten Gasvolumens ausführen lassen. Die Analyse von Hyperoxyden, übermangans. und zweifach-chroms. Kali führt Er durch Anwendung von oxals. Natron und Schwefelsäure auf Kohlensäuremessungen zurück, während Er die Untersuchung verschiedener Metalle auf ihre Reinheit durch Bestimmung des bei der Lösung in verdünnten Säuren entwickelten Wasserstoffvolumens vornimmt. Art der Messung und Apparat hat Derselbe schon früher beschrieben (3).

(1) Jahresber. f. 1868, 835. — (2) Rep. Br. Assoc. XXXIX, Transact. 74; Chem. News XX, 108. — (3) Jahresber. f. 1868, 902.

Bestimmung  
des Gasgehal-  
tes in Wasser.

E. Frankland und H. Bunsen (1) geben die Vorsichtsmaßregeln an, welche bei der Anwendung von Wasser anzuwenden sind, das für einen bestimmten Gas bestimmt ist. Sie empfehlen ein U-Rohr ein, in dessen Mitte sich eine Luftblase befindet, so wie die Biegung mit Quecksilber gefüllt wird, es ermöglicht, in der Füllung mit Wasser durch einen solchen Druck hervorgerufen aus dem Wasser austreten der Diffusion dienen auf die Flaschen, welche Quecksilber enthalten.

Wasser-  
analyse.

H. Trommsdorff (2) empfiehlt eine gesetzte vergleichende Untersuchung zur Begründung eines Urtheils in gesundheitlicher Beziehung halb das zur raschen Erlaubnis dienende Verfahren von Boussingault in Frankreich zu den officiellen Studien benutzt wird hierfür erforderlichen Apparaten Flaschen von 60 bis 80 CC. 30 und 40 CC. und eine 100 CC. Burette, in welcher je 2,5 bis 2,4 CC. einnehmen. Zu einer alkoholischen Lösung von dreiundzwanzig Buretten theil calciumlösung eingestellt sind geschmolzenen Salzes im 100 Theile Herstellung dieser Lösungen

(1) Rep. Br. Assoc. 1869, 55; anal. Chem. VIII, 320; J. pr. Chem. XXXIII, 69. — (2) Siehe auch I. Wasser und der Gewässer. Erfurt



nüssen wir auf die Abhandlung verweisen. Durch <sup>Wasser-</sup>analysen von je 40 CC. =  $\frac{1}{25}$  Liter des frischen und klaren Wassers vor und nach Ausfällung des Kalkes als Ammoniak wird der Gehalt an Kohlensäure, Magnesia ermittelt. Härtebestimmungen nach Zugabe der Schwefelsäure durch salpeters. Baryt und durch salpeters. Silber in gekochtem Wasser ergeben als Differenzen die der Schwefelsäure Chlor entsprechenden Werthe (natürlich mit Berücksichtigung der Anzahl Cubikcentimeter Seifenlösung, die zugesetzten Quantitäten der Reagentien entsprechen). Aus dem Ueberschuss an Säure, welcher durch die von Kalk und Magnesia verlangten Menge ist, lässt sich der Gehalt an Natron berechnen.

Bestimmung der organischen Stoffe nimmt Trommsdorff eine Modification des Verfahrens von F. (1) vor. Als Probestoffigkeit dient eine Lösung von Oxalsäure. 100 CC. des zu untersuchenden Wassers werden mit  $\frac{1}{2}$  CC. einer Lösung von Natriummetall bereiteten frisch geschmolzenen in 2 Th. Wasser und 10 CC. übermangans. Kochen erhitzt, etwas abgekühlt, mit Schwefelsäure versetzt, 10 CC. der Oxalsäurelösung zugegeben und mit übermangans. Kali bis zur schwachen Röthung

Ammoniakgehalt wird auf colorimetrische Weise durch eine Abänderung der Methode von Frankland (2) (Fällung der Erden durch Zugabe von Soda- und Aetznatronlösung) mit Nefsaugen festgestellt. Zum Vergleich dient eine Lösung, welche im Liter 0,01 Grm.  $\text{NH}_3$  enthält. salpetrige Säure wird colorimetrisch bestimmt.

Wasser-  
analyse. Nach einer Vorschrift von 5 Grm. Stärkemehl und 20 Wasser gekocht und nach Z Jodzink zu einem Liter verd in dem durch Schwefelsäure stärkereaction hervorgerufen wird durch Lösen von gese Wasser erhalten und nach d wählten Lösung von überma daß 1 Liter 0,1 Grm. salpet dem zur Bestimmung der org Volumen von übermangans. salpetrigen Säure entsprechen dann erst die zur Zerstörung Gewichtsmenge Sauerstoff zu wegen der Zersetzung von moniak scheint nach Versuch flüssig zu sein.

Zur Bestimmung der Sal dorff die Methode von M nothwendig, zur Feststellung Proben mit Wasser von ve machen, da die den Endpun Farbe bei Anwesenheit gr Töne zeigt.

In Bezug auf die zahlr bei der Untersuchung von V verschiedenen Erfurter Brun auf die Abhandlung selbst v

E. Reichardt (2) wu an Salpetersäure, welchen O

(1) Jahresber. f. 1868, 845. —  
— (2) Die Salpetersäure im Bru Cholera. Berlin 1869.

liner und Leipziger Wasserproben gefunden hat, zu einer <sup>Wasser-</sup>Untersuchung verschiedener Brunnenwasser aus Leipzig <sup>analyse.</sup> veranlaßt. Er glaubt, daß die angewandte Methode, Kochen des Wassers mit Eisenoxydulsalz und Titrirung mit übermangans. Kali, besonders bei Gegenwart organischer Substanz zu hoch ausfallende Resultate liefere. Deshalb läßt Er vergleichende Bestimmungen ausführen und hält nach diesen die Methoden von Schlösing (1) und Siewert (2) für die geeignetsten zur Erlangung übereinstimmender Resultate. Die Verfahrensweisen von Marx (3) und von Pelouze (4) ergaben bei der Prüfung bedeutende Differenzen. Hinsichtlich der organischen Substanz empfiehlt Reichardt die Methode von Kubel (5), da diese erweist, welche Quantitäten der ersteren leicht oxydirbar sind und deshalb dem Sauerstoff bedürftigen thierischen Organismus nachtheilig entgegen treten.

H. Fleck (6) concentrirt zur Bestimmung der Salpetersäure ein Liter des zu untersuchenden Brunnenwassers durch Abdampfen auf nahezu 30 CC., entfernt den ausgeschiedenen kohlens. Kalk durch Filtriren und verdampft das Filtrat nach Zusatz von so viel schwefels. Kali, daß letzteres das doppelte Gewicht des Abdampfungsrückstandes von einem Liter desselben Wassers beträgt. Während des Verdampfens wird das halbe Gewicht des zugefügten schwefels. Kali's an Candiszucker oder reinster Raffinade zugegeben. Nach vollständigem Eintrocknen wird geglüht und der Rückstand mit salpeters. Ammoniak wiederholt erhitzt, bis alle Kohle verbrannt ist. Dadurch werden gleichzeitig etwa erzeugte geringe Mengen von Schwefelkalium wieder oxydirt. Der Glührückstand wird mit einem

(1) Jahresber. f. 1858, 654. — (2) Jahresber. 1868, 672. — (3) Jahresber. f. 1868, 845. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 958; Jahresber. f. 1858, 599. — (5) Jahresber. f. 1867, 830. — (6) J. pr. Chem. CVIII, 53; Zeitschr. Chem. 1870, 285; Zeitschr. anal. Chem. IX, 398; Chem. Centr. 1870, 85.

bestimmten Volumen Normalsalpetere, daß diese im Ueberschuß vorhanden 50° erwärmt und mit Normalnatronla letztere nicht angezeigte Säure ents wasser vorhandenen Salpetersäure. möglicherweise bei diesem Verfahren nen stellt Fleck durch Versuche fe gegebenen Ueberschuß von schwefenesium verhindert wird, beim Glühen Salzsäure zu zerfallen. Der Grund Entstehung von Doppelsalzen zu b in einem Verdampfungs- und Glü +2 (KOSO<sub>3</sub>) mit Hülfe von 80 proce Chlormagnesium, wie auch Chlorkali

W. R. Sidney (1) macht dar bei der Abdampfung aller Wasser, nesium und wenig kohlen. Salze en lens. Natron zugefügt werden muß, der salpeters. und salpetrig. Verl wird.

Robinet (2) ist durch Seine 1861 begonnenen Trinkwasseranaly Zusammenstellung eines hydrogra von Frankreich dienen sollen, zur daß für manches Wasser die hydroti (mit Seifenlösung) nicht ausreicht, e lyse des Abdampfungsrückstandes er nun fast alles Quellwasser und vor einem mehr oder minder großen V an Mineralbestandtheilen unterworfen häufigen Wiederholung der Analysen fñhrbare, aber doch hinreichend gen.

(1) Chem. News XVIII, 194; Zeitschr

(2) J. pharm. [4] IX, 110 u. 201.

zu machen. Er verzichtet auf die Messung des im Wasser <sup>Wasser-  
analyse.</sup> enthaltenen Stickstoffs und Sauerstoffs, da Er glaubt nachgewiesen zu haben, daß deren Mengen nur von der Temperatur des Wassers abhängig sind (1), und da ferner die Nachweisung des Vorhandenseins von so großen Quantitäten organischer Substanz, daß durch diese ein Wasser seines Sauerstoffs beraubt werden kann, genügen muß, den Gebrauch desselben zum Trinken zu untersagen. Für die Kohlensäurebestimmungen genügt Ihm das Verfahren von Boutron und Boudet (2), eben so für die Schätzung der organischen Substanzen. Für die der übrigen Bestandtheile beschreibt Er ein neues Verfahren, dessen Princip die Trennung der verschiedenen im Wasser enthaltenen Salze mit Hülfe von Lösungsmitteln und Operationen, welche die Natur derselben möglichst wenig ändern, ist. Freilich kann nicht behauptet werden, daß die Salze von der Abdampfung in demselben Zustande in Wasser existirten, aber die so erhaltenen Resultate sind reel, während alle übrigen Zusammenstellungen und Berechnungen auf Hypothesen beruhen.

1000 Grm. Wasser werden über einer kleinen Flamme in einer Platinschale eingedampft und der Rückstand nach dem Trocknen bei 100° gewogen. Derselbe wird zuerst mit einer Mischung aus gleichen Theilen reinen Aethers und Alkohols von 98pC. übergossen, mit einem Glaspistill zerrieben und auf ein bis zwei Stunden unter eine Glasglocke gestellt. Dann wird decantirt, ein- bis zweimal ausgewaschen und das Ungelöste getrocknet und gewogen. Dieses wird mit Alkohol von 98 pC. behandelt, wieder gewogen, dann Alkohol von 40 pC. und darauf kaltes Wasser in ganz kleiner Menge angewendet. Nun wird mit wenig Salzsäure abgedampft und so stark erhitzt, daß sich das gebildete Eisenchlorid zersetzt, dann mit Alkohol von 60 pC. ausgezogen.

(1) Jahresber. f. 1864, 886. — (2) Jahresber. f. 1855, 771.

**Wasseranalyse.** Der gewogene Rückstand ist mit kochendem schwefels. Kalk vollständig zu befreien und Wiegen des Ungelösten mit Sedeln, bis nur Kieselsäure zurückbleibt.

Das in Aether-Alkohol Gelöste besteht aus löslichen Salzen, aus den Chlorüren und Calcium und Magnesium. Genaue Bestimmungen verlangen die Anwendung der gewöhnlichen Methoden, doch ist meistens die erhalten so klein, daß qualitative Reactionen mit vier Bestandtheile genügen. Die mit Alkohol gestellte Lösung enthält die Chloride wird zur Trockne verdampft und mit Kali geprüft. Alkohol von 40 pC. löst Natrium und salpeters. Kali, beide werden anerkannt und, wenn letzteres vorhanden, aus einer Bestimmung der vorhandenen berechnet. Kleine Mengen kalten Wassers. schwefels. Alkalien auf, welche leicht sind. Diese werden fast ausschließlich gefunden, welche durch Infiltrationen Kohlens. Alkalien ertheilen dem Verdampfen ein eigenthümliches Aussehen, ihre Ursubstanz krystallisirte Nitrate genügt zur Erkennung. welches aus feldspathreichen Gesteinen hervorgeht für gewöhnlich in diesem Auszuge nur durch die erste Behandlung mit Salzsäure in Lösung gebracht. Man darf keinen Säurezusatz zur Trockne, glüht gelinde. Magnesia mit wenig heißem Wasser in krystallisirtem Zustand. Kochen von löslichen Substanzen nur schwefels. Kalk also nur noch übrig, in dem zweiten Sedeln Eisen und den phosphors. Kalk zu erkennen.

Das Gesamtgewicht der so gefundenen Bestandtheile, welche alle für sich allein,

lieferte, dem Chemiker vor Augen geführt werden, muß <sup>Wasser-</sup><sub>analyse.</sub> mit dem ursprünglichen Gewicht des ganzen Abdampfrückstandes übereinstimmen, da alle Ermittlungen von den Gewichts differenzen der verschiedenen Rückstände ausgehen.

F. Mohr (1) bringt für die Analyse alkalischer Mineralwasser das Ansäuern derselben mit reiner Ameisensäure vor dem Abdampfen in Vorschlag. Er vermeidet dadurch, daß sich kohlenst. Erden fest an die Abdampfschalen ansetzen, erhält durch Ausziehen des Rückstandes mit Wasser die ganze Kieselsäure, welche sich sonst durch eine Reihe von Niederschlägen durchzieht, auf einem Filter, und stellt durch Eindampfen des Filtrates und gelindes Glühen die ursprünglich im Wasser vorhandenen Salze wieder her. Das in durch kochendes Wasser herzustellender Lösung der Alkalisalze vorhandene kohlenst. Salz wird entweder durch Titrirung mit Salpetersäure und Cochenilletinctur oder durch Fällung mit neutralem essigs. Kalk ermittelt.

Salinische Mineralwasser werden stark eingedampft, von den ausgeschiedenen Erdcarbonaten abfiltrirt, und das concentrirte Filtrat mit der Schaffgotsch'schen (2) Mischung von Ammoniak und kohlenst. Ammoniak gefällt. In Lösung bleiben nur die Salze der Alkalien, welche zusammen gewogen und dann auf einen Gehalt an Schwefelsäure untersucht werden. Eine Kalibestimmung ist in einer besonderen Menge des Wassers vorzunehmen.

R. Bunsen (3) hat die Analyse der Pflanzenaschen <sup>Aschen-</sup><sub>analyse.</sub> dadurch der Mineralwasseranalyse ähnlich gemacht, daß Er durch Zuführung von Kohlensäure ein Gemenge neutraler Salze herstellt und den in Wasser löslichen Theil

(1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 309; Zeitschr. Chem. 1870, 276; N. Jahrb. Pharm. XXXIV, 313; Chem. Centr. 1870, 132. — (2) Jahresber. f. 1858, 606. — (3) Annalen der Oenologie, Heidelberg 1869, I, 1; Zeitschr. anal. Chem. IX, 283.

**Aschen-**  
**analysen.** getrennt vom unlöslichen untersucht  
lichkeit erzielt, die gefundenen Res  
zu controliren, da bei richtiger A  
Basen der Summe der Säuren äqu  
sonst übliche Berechnung auf ang  
bei der Unmöglichkeit einer gen  
Wasser und Kohle bei Anwesenhei  
bindungen für unsulässig erklärt w

Der in Bunsen's Laborator  
Analyse ist schon früher von E.  
anderen Gelegenheit beschrieben  
das Vorkommen von Mangan, daß  
Wasser unlöslichen Theils mit einer  
welche vorher mit salpetriger Säure

**Aufschle-**  
**bung vermit-**  
**telst Natrium**  
**oder Kalium.**

Schönn (2) schlägt vor, di  
fachen Säuren unauflöslichen Sub  
Analysen durch Glühen mit Natriu  
schließen. Er benutzt hierfür dü  
Stahliegel von etwa  $1\frac{1}{4}$  Zoll D  
Nach dem Erhitzen der pulverisir  
mit dem Metall bringt Er tropfen  
Tiegel, filtrirt und wascht den Rück  
aus. Die Lösung ist auf Schwefel,  
Kiesel-, Molybdän- und Wolframa  
zu prüfen. Für die Nachweisung  
Kalium und umgekehrt anwenden.  
cium bleibt nur theilweise auf dem  
der alkalischen Flüssigkeit gelöste  
die Auffindung. Bei Kohlensäure e  
wird Kohle abgeschieden. War N  
vorhanden, so ist alles Chrom zu  
halb wird auf Chrom und Eisen ein

(1) Jahresber. f. 1859, 731. — (2) Zeit  
Zeitschr. Chem. 1870, 279; Chem. Centr. 1



wenig Natrium in einem Glasröhrchen angestellt, bei welcher auſſer löslichen Oxyden chroms. Natron entsteht. Schwefels. Verbindungen werden nicht zu Schwefelmetallen reducirt, da das Natrium ſelbſt Schwefelbaryum und Schwefelcalcium den Schwefel entzieht. Fluorcalcium wird nicht aufgeſchloſſen; Queckſilbersalze laſſen Natriumamalgam zurück.

Aufſchlie-  
ſung vermit-  
telt Natrium  
oder Kalium.

Aus titans. Verbindungen wird ein in Waſſer unlöslicher Rückſtand gewonnen, welcher ſich in Salzsäure (beſonders leicht beim Kochen) mit dunkler Roſafärbung löſt. Schön n leitet dieſelbe von der reducirenden Wirkung des anweſenden metalliſchen Eiſens ab. Durch Kochen der verdünnten Löſung oder Zuſatz von ſchweflign. Natron läſt ſich die Titansäure ausfällen. Vollſtändig und leicht geſchieht dieſs mit Hülfe von eſſign. Natron, alle Titansäure wird mit dem Eiſenoxyd (nach vorheriger Oxydation deſſelben und Neutraliſation ſeiner Löſung) abgeſchieden.

Bei Anweſenheit von Molybdänsäure enthaltenden Stoffen iſt das alkalische Filtrat farblos; Zuſatz von Salzsäure bewirkt einen Niederſchlag, der ſich im Ueberſchuſſe mit grüner Farbe löſt. Molybdänglanz färbt das alkalische Filtrat braun, doch tritt bald durch Oxydation die grüne Farbe auf. Die ſalzs. Löſung des Rückſtandes iſt in beiden Fällen zuerſt bräunlich oder grünlich, wird aber durch ein Filter blan gefärbt. Die Molybdänsäure läſt ſich nach dem Neutraliſiren mit Ammoniak durch Chlorbaryum fällen. Salzs. Löſungen kann man nach dem Neutraliſiren mit Soda durch eſſign. Natron in der Siedehitze niederschlagen.

In dem alkalischen Filtrat Wolframsäure enthaltender Verbindungen erzeugt jeder Tropfen Salzsäure einen weiſſen oder ſchwach fleiſchfarbenen Niederſchlag, der ſich beim Schütteln klar löſt, biſ ein Säureüberſchuſſe vorhanden. Dann ſcheidet ſich citronengelbe Wolframsäure aus, welche unter Zuſatz von Chlorammoniumlöſung ausgewaſchen werden kann (nach dem Entfernen der Säure wird ohne dieſen das Filtrat milchig). Ammoniak löſt die Wolframsäure faſt augen-

blicklich, die Fällung durch Salz mit der Zeit gelb. Das salzs. (von Eisen), dann kommen blaue sich nach mehreren Stunden weißes Pulver abscheidet.

Oxydationen  
durch Salpe-  
tersäure und  
chlors. Kali.

F. H. Storer (1) hat schon eine Mischung gewöhnlicher Salp. die des letzteren mit Salz- oder Oxydation des Chromoxyds benutzt. Seitdem hat Er sich überzeugt, den meisten Fällen allen übrigen zuziehen ist. Als Beleg hierfür von Seinen Schülern ausgeführt.

A. H. Pearson (3) oxydirte auf diese Weise den Schwefel in Sulfocyankalium, vulkanisirtem Caoutchouc, Anthracit, bituminöser Kohle und Schwefelkies. Frisch destillirter Schwefel löst sich sehr rasch, während lange der Luft ausgesetzter doppelt so viel Zeit gebraucht. Organische Substanz wird so vollständig und leicht zerstört, daß Er glaubt Kohlenstoffbestimmungen durch Einleiten der gebildeten Kohlensäure in Barytwasser ausführen zu können.

Er wäscht den durch Fällung mit Chlorbaryum erzeugten Schwefelsäureniederschlag mit einer verdünnten Lösung von essigs. Ammoniak aus, um mitgefällten salpeters. Baryt zu entfernen. In eisenhaltigen Lösungen wird durch Weinsäure verhindert, daß sich Eisen dem Niederschlag beimengt.

F. P. Pearson (4) löste kupferhaltige Schwefelkiese (jedesmal 5 Grm.) mit Hilfe von Salpetersäure unter allmählichem Zusatz von chlors. Kali und zerstörte den Rest der beim Abdampfen zurückbleibenden Salpetersäure durch

(1) Sill. Am. J. [2] XLVIII, 190; Zeitschr. anal. Chem. IX, 71. — (2) Jahresber. f. 1859, 679. — (3) Zeitschr. Chem. 1869, 661; Zeitschr. anal. Chem. IX, 82, 271; Bull. soc. chim. [2] XIII, 334. — (4) Zeitschr. anal. Chem. IX, 101.

Zusatz von Eisenvitriol. Das Kupfer wurde durch Fällung mit Eisenblech abgeschieden.

Oxydationen  
durch Salpe-  
tersäure und  
chlors. Kalk.

E. W. Bowditch (1) fand, daß bei der Oxydation von Zinnober keineswegs, wie es bei der Verwendung von Salzsäure regelmäßig geschieht, Schwefel abgeschieden wird.

A. H. Pearson (2) führte sowohl bloß getrocknetes wie auch geglühtes Chromoxyd mit Leichtigkeit in Chromsäure über. Die Menge derselben wurde durch Fällung mit Chlorbaryum in essigs. Lösung und Waschen des erhaltenen Niederschlags mit essigs. Ammoniak ermittelt. (R. H. Richards stellte durch Versuche fest, daß das Auswaschen des chroms. Baryts mit reinem Wasser weder genügt, mitgefälltes Chlorbaryum zu entfernen, noch vor Verlust schützt, da der Niederschlag darin keineswegs ganz unlöslich ist.) Die Resultate waren sehr befriedigend, selbst Zusatz von salpeters. Magnesia oder Thonerde beeinträchtigte die Genauigkeit nicht.

Chromeisenstein löste sich nicht vollständig, doch zeigte sich der Rückstand bei der Prüfung durch Schmelzen mit Soda und Salpeter völlig frei von Chrom.

Arsen und arsenige Säure lassen sich mit Leichtigkeit in Arsensäure überführen.

Alle Oxydationen werden in Porcellanschalen auf dem Wasserbade vorgenommen und Verluste durch Verspritzen dadurch verhütet, daß man Glastrichter (mit abwärts gebogener Röhre), deren Durchmesser etwas kleiner als derjenige der Schalen ist, in letztere hineinstellt.

E. Smith (3) stellt die Prüfung auf freie Säuren irgend welcher Art mit einer gesättigten Lösung von Chlor-

Reagens auf  
freie Säure.

(1) Zeitschr. anal. Chem. IX, 83. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 661; Zeitschr. anal. Chem. IX, 108; J. pharm. [4] XI, 188; Bull. soc. chim. [2] XIII, 386. — (3) N. Jahrb. Pharm. XXX, 313; N. Rep. Pharm. XVIII, 500; Dingl. pol. J. CXCI, 421; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 208.

silber in Ammoniak an. Schon die Kohlensäure im gewöhnlichen Brunnenwasser schlägt durch theilweise Neutralisation des Ammoniaks Chlorsilber nieder.

Ermittelung  
des Alters von  
Schriftzügen.

F. Carré (1) benutzt verdünnte Salzsäure zur annähernden Ermittlung des Alters von mit eisenhaltiger Tinte hergestellten Schriftstücken. Wird das beschriebene Papier mit Wasser benetzt, welches ein Zwölftel seines Volumens an gewöhnlicher Salzsäure enthält, so lassen sich von 8 bis 10 Jahr alter Schrift in der Copirpresse Abdrücke herstellen. Bei größerem Alter wird der Abdruck unleserlich, ein Document von 1787 ergab kaum wahrnehmbare Spuren. Beim Waschen mit obiger Säure verschwindet jüngere Schrift nach einigen Stunden vollständig; eine 30 Jahr alte Schrift blieb noch leserlich nach 14 tägiger Eintauchung, da sich mit der Zeit beim Vergilben eine in Säuren unlösliche Eisenverbindung bildet. Damit das Papier nicht angegriffen wird, neutralisirt man nach dem Versuch die Säure mit Ammoniak.

A. J. Balard (2) bestätigt Carré's Angaben in Bezug auf gewöhnliche Tinte, macht aber darauf aufmerksam, daß größerer oder geringerer Eisengehalt derselben, Art der übrigen Bestandtheile, Porosität des Papiers, Einwirkung von Feuchtigkeit und Trockenheit erhebliche Verschiedenheiten im Verhalten der Schriftzüge bedingen müssen. Eben so kann besondere Behandlung der letzteren oder Verwendung eigenthümlicher Tinten veranlassen, daß die Zeichen des Alters rasch eintreten. Tinten, welche Campecheholzextract enthalten, werden roth, mit Galläpfeln hergestellte braun. Versuche ergaben ferner, daß

(1) Compt. rend. LXVIII, 1213; LXIX, 419, 569; Instit. 1869, 161; Zeitschr. Chem. 1869, 448; N. Jahrb. Pharm. XXXII, 327; Dingl. pol. J. CXCH, 260; Zeitschr. anal. Chem. IX, 282; Chem. News XIX, 274. — (2) Compt. rend. LXIX, 25, 238, 374; Chem. News XX, 32.

nachgewiesenermaßen über 200 Jahr alte Schrift durch Salzsäure manchmal völlig ausgelöscht wird. Ermittelung  
des Alters von  
Schriftstücken.

H. Gaultier de Claubry (1) weist darauf hin, daß das von Carré beschriebene Verfahren längst bekannt und seine Anwendbarkeit unter den Verhältnissen, für welche es der Urheber desselben, J. L. Lassaigne gebrauchte, vielfach bestätigt ist. Während Lassaigne sich auf die Ermittlung zweier verschiedener Tinten auf demselben Papier, also eine directe Vergleichung beschränkte, ermangeln aber für Carré's Altersbestimmungen alle sicheren Anhaltspunkte wegen der fehlenden Kenntniss von der Art der verwendeten Tinte.

P. Hart (2) modificirt zur raschen Bestimmung des Sauerstoffs in Gasgemengen für technische Zwecke, z. B. bei Untersuchung der Luft in Schwefelsäurekammern, die Berthollet'sche Methode (3). Er bringt in eine 16 Zoll lange,  $\frac{1}{2}$  Zoll weite Absorptionsröhre etwas Phosphor und breitet diesen nach dem Schmelzen zu einem dünnen Ueberzug über die innere Glaswand aus. Nach der Abkühlung füllt Er die Röhre mit Wasser, mißt in einer mit Theilung versehenen Meßröhre eine Portion des zu untersuchenden Gases, nachdem diese durch 5 Minuten langes Verweilen im Wasser der Wanne dessen Temperatur angenommen hat, ab, und führt dasselbe mit Hülfe eines übergeschobenen Caoutchoucschlauches in die Absorptionsröhre über. Er läßt die Einwirkung des Phosphors eine halbe Stunde andauern und bringt dann das Gas zur Bestimmung des übrig gebliebenen Volumens in die Meßröhre zurück. Erkennung  
und Be-  
stimmung  
unorgani-  
scher Sub-  
stanzen.  
Sauerstoffbe-  
stimmung.

(1) Compt. rend. LXIX, 477. — (2) Chem. News XIX, 258; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 482. — (3) Essai de statique chimique, Paris 1808, I, 518, § 251.

Sauerstoffbe-  
stimmung.

Bei Seinen Versuchen über die Verbrennung von Steinkohlen (1) wandte A. Scheurer-Kestner (2) zur Ermittlung des Sauerstoffgehalts der Verbrennungsgase die Priestley'sche Methode an (Messung der durch Stickstoffoxydzusatz eintretenden Volumverminderung). Das mit Kupfer und Salpetersäure entwickelte Stickoxydgas wurde in einer Meßröhre aufgesammelt und zu den durch Kalihydrat von Kohlensäure befreiten Feuerungsgasen zugesetzt. Die Operationen und Ablesungen (in einer Wasserwanne) sind so einfach, daß ein Werkmeister im Stande ist, sie auszuführen und den Zug der Feuerungen nach den Ergebnissen zu reguliren, und bei genauer Beobachtung eines gleichen Niveaus inner- und außerhalb der Röhren so genau, daß eine Controle mit pyrogalluss. Kali bei Messungen über Quecksilber höchstens Differenzen von 0,3 pC. bei einem Sauerstoffgehalt der Gase von 4,6 bis 6,7 pC. ergab.

Nachweis von  
Wasserstoff-  
superoxyd.

H. Struve (3) hat, ohne die Angaben von Schönbein und Meißner (4) zu kennen, Wasserstoffsuperoxyd in Schnee, Hagel und Regenwasser nachgewiesen. Nach Seiner Erfahrung wird Jodkalium von Kohlensäure zersetzt; ist nun gleichzeitig Wasserstoffsuperoxyd vorhanden, welches für sich allein nicht auf Jodkalium einwirkt, so tritt freies Jod unter Bildung von kohlens. Kali aus und die Bläuung der Stärke wird sowohl von diesem wie von dem durch Ozon ausgeschiedenen veranlaßt. Er hält deshalb das Bleioxyd für das sicherste Reagens auf Wasserstoffsuperoxyd. Zu 100 CC. des zu prüfenden Wassers fügt Er drei Tropfen einer Lösung von Bleioxyd in Aetz-

(1) Jahresber. f. 1868, 968. — (2) Aus Bull. soc. indust. de Mulhouse 1868 durch Civilingenieur XV, 163 in Zeitschr. anal. Chem. VIII, 483. — (3) Compt. rend. LXVIII, 1551; Zeitschr. Chem. 1869, 274; J. pharm. [4] X, 356; J. pr. Chem. CVII, 503; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 315; N. Rep. Pharm. XVIII, 753; Chem. Centr. 1870, 148; Bull. soc. chim. [2] XIII, 39. — (4) Jahresber. f. 1868, 180, 181.

kali, und, wenn die Flüssigkeit sich nicht trübt, noch einige Tropfen verdünnter Lösung von basisch-essigs. Blei. Der entstehende Niederschlag wird nach dem Absitzen auf ein kleines Filter gebracht und mit Jodkaliumstärkelösung unter Zusatz von etwas Essigsäure auf Bleisuperoxyd geprüft. Die directe Nachweisung des Wasserstoffsuperoxyds mit Jodkaliumstärke gelingt bei Zusatz von wenig schwefels. Eisenoxydul-Ammoniak nur dann gut, wenn die Flüssigkeit ganz neutral ist, selbst Kohlensäure vermindert die Schärfe derselben. Jedoch verschwindet die durch geringe Spuren hervorgerufene blaue Färbung in kurzer Zeit.

J. L. W. Thudichum und J. A. Wanklyn (1) <sup>Stickstoffbestimmung.</sup> benutzen bei den Stickstoffbestimmungen nach der Methode von Dumas zur Entwicklung der Kohlensäure eine Mischung von kohlenst. Natron und doppelt-chroms. Kali. Beide Salze werden für sich gut getrocknet oder geschmolzen und nach dem Pulvern gemischt, jedoch mit Vermeidung eines Ueberschusses der Kaliverbindung. Kleine Mengen liefern viel Gas und zwar in völlig trockenem Zustande. Mit Hülfe der Kohlensäure läßt sich die Luft so vollständig aus den Apparaten vertreiben, daß schließlich nicht über 0,01 CC. derselben mit in das Meßgefäß übergehen. Fast immer tritt jedoch etwas Stickoxyd auf, und es bewährt sich Frankland's (2) Vorschlag vorzüglich, dieses nach geschehener Ablesung durch einen kleinen Zusatz von Sauerstoff mit nachfolgender Absorption durch pyrogalluss. Kali zu entfernen und wieder abzulesen. Das Mittel beider Messungen giebt das wahre Volumen des Stickstoffs. Die Aufsammlung über Wasser kann wegen des darin enthaltenen Sauerstoffs Fehler herbeiführen, weshalb die Messung über Quecksilber vorzuziehen ist.

(1) Chem. Soc. J. [2] VII, 293; Chem. Centr. 1869, 679; Zeitschr. Chem. 1869, 701; Zeitschr. anal. Chem. IX, 270; Bull. soc. chim. [2] XIII, 333. — (2) Jahresber. f. 1868, 842.

Bestimmung  
von salpetri-  
ger Säure.

Chabrier (1) hat Versuche über salpetrigen Säure angestellt. Indigolöslichkeit in der Wärme bei Luft Resultate, wenn keine salpeters. Substanzen zugegen waren. In nur salpetrige. und salpeters. Verliesen sich mit Indigolösung bei Luft und darauf unter Salzsäurezusatz nach die letzteren bestimmen. Bei Luftzutritt keine organischen Substanzen gegen diese Methode der Titrierung beider und die salpetrige. Salze weniger als  $\frac{1}{100}$  c. trugen. Die Grenze wurde jedoch in natürlichen Gemengen derselben nicht 1 Aeq. Salpetersäure erforderliche Menge immer dreimal so groß wie die 1 A. entsprechende. Vorhandensein reduziert verlangt, dass zuerst in einer Portion mit Hilfe einer titrirten Lösung von Iatron (durch Entfärbung des aus Jodkalium Jodes) bestimmt wird. Aus einer dann unter Zusatz eines Oxydationsmittels nische Beimengungen zerstört und völlig oxydiert, die Salpetersäure abdestillieren. Die von salpetriger Säure herrührende berechnen und in Abzug zu bringen.

Chabrier bestimmte mit Hilfe dieser Methode in verschiedenen Produkten Salpetersiederien den Gehalt an salpetriger Säure, während die Salpetererde in 1 Kil. nur salpetrige Säure ergab, zeigte die an Lauge im Liter 1,216 bis 1,806 Gr.

(1) Compt. rend. LXVII, 1031; LXVII, 1032; Chem. 1869, 316; Chem. News XIX, 9. — (



von der Krystallisation enthielt nur 0,060 bis 0,076 Grm., da salpetrigs. Salze durch Kochen in salpetersaure übergehen. Ein mit 0,566 Grm. Nitrit angestellter Versuch ergab, daß nach dreistündigem Kochen nur noch 0,22 Grm. vorhanden waren.

R. Böttger (1) hat darauf aufmerksam gemacht, daß fast aller Kalisalpeter des Handels, selbst sogenannter gereinigter, salpetrigs. Salz enthält.

A. Greiner (2) fand, daß mit äußerst verdünnter Kupfervitriollösung befeuchtetes Guajakpapier durch Ammoniakgas in der Kälte blau, durch längere Einwirkung heißer Dämpfe von kohlens. Ammoniak blaugrün gefärbt wird. Ohne Beihülfe von Kupfervitriollösung entsteht eine zeisiggrüne Färbung, welche bei nachträglicher Anwendung der ersteren sofort in Blau übergeht. Dieses Verhalten ist bei Schönbein's (3) Reaction auf Blausäure zu berücksichtigen.

Reagen-  
papie-  
re für Am-  
moniak.

A. Selle sen. (4) empfiehlt als sehr empfindlich Papier, welches mit dem weingeistigen Auszug der getrockneten Blüten einer tief dunkelblauen Hyacinthe getränkt ist. Ammoniakgas führt die blaue Farbe in ein schönes Grün über.

R. Böttger (5) hält das Alkannin für das empfindlichste Reagens auf Alkalien, insbesondere auf Ammoniak. Mit Alkannin, welches von Hirzel in Leipzig fabrikmäßig als Extract aus der Alkannawurzel dargestellt wird, in

(1) Aus Polyt. Notizbl. 1868, 272 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 592; Zeitschr. Chem. 1869, 349; Bull. soc. chim. [2] XI, 425. — (2) Dingl. pol. J. CXCII, 167; Zeitschr. anal. Chem. IX, 94. — (3) Jahresber. f. 1868, 865. — (4) Aus Pharm. Centralhalle IX, 168 in Zeitschr. anal. Chem. VIII, 68; N. Rep. Pharm. XVIII, 181. — (5) Jahresber. d. phys. Vereins zu Frankfurt a. M. 1867 u. 1868, 67; Dingl. pol. J. CXCII, 424; J. pr. Chem. CVII, 46; Zeitschr. Chem. 1869, 469; J. pharm. [4] XI, 505; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 449; N. Rep. Pharm. XVIII, 869; Chem. News XX, 58; Bull. soc. chim. [2] XIII, 90; Chem. Centr. 1870, 342; N. Jahrb. Pharm. XXXI, 311.

alkoholischer Lösung gefärbte Papierstreifen ändern in benetztem Zustande ihre rothe Farbe durch Spuren Ammoniak in Blau um. Durch sehr verdünnte Lösung von kohlens. Natron blau gefärbt lassen sich die Papiere zur Nachweisung der geringsten Spuren freier Säure verwenden. Beim Aufbewahren in verkorkten Gläsern halten sich dieselben unbegrenzt lange Zeit ohne Veränderung.

Nachweis von  
Schwefel.

G. Seelhorst (1) glaubt, daß die von W. F. Barret (2) der Anwesenheit von Schwefelspuren zugeschriebene blaue Färbung der Wasserstoffflamme, welche sich bei der Berührung derselben mit verschiedenen Substanzen zeigt, durch Ausbreitung des inneren blauen Kegels in Folge der Abkühlung entsteht, da alle und jede Körper, selbst frisch angefeilte Metallflächen sie hervorrufen.

Ueber die Barret's Angaben bestätigenden Versuche von Salet ist bereits oben (3) referirt.

Schönn (4) benutzt Seine oben angegebene Aufschliessungsmethode mit Natrium oder Kalium auch zur Nachweisung von Schwefel. Dieses Verfahren ist schon früher von Bunsen (5) beschrieben. Für Spuren von Schwefel empfiehlt Schönn das Eintragen des gebildeten Schwefelalkali's in eine Lösung von Nitroprussidnatrium, und giebt noch an, daß, wenn in der zu prüfenden Substanz auch Arsen vorhanden ist, beim Glühen mit dem Metall Knoblauchgeruch auftritt.

Später (6) beschreibt Derselbe ausführlich die Verwendung von Magnesiumpulver oder Natrium für die Auffindung von Schwefel in organischen Substanzen und in Flüssigkeiten.

- (1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 140; Chem. News XX, 167. —  
(2) Jahresber. f. 1865, 139. — (3) Dieser Jahresber. S. 181; auch Zeitschr. Chem. 1869, 223; J. pharm. [4] IX, 419; Zeitschr. anal. Chem. IX, 74. — (4) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 51, 52; Zeitschr. Chem. 1869, 664; N. Jahrb. Pharm. XXXI, 168; Chem. News XIX, 179. —  
(5) Jahresber. f. 1866, 766. — (6) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 398.

J. Lefort (1) glaubt, daß sich bei der Einwirkung <sup>Bestimmung des Schwefels.</sup> von Königswasser auf Schwefel zuerst Chlorschwefel bildet, welcher durch Salpetersäure unter Regeneration von Chlor in Schwefelsäure übergeführt wird. Bei Anwendung des gewöhnlichen Königswassers findet nun der Chlorschwefel nach Seiner Ansicht nicht genug Salpetersäure zu seiner Zersetzung vor, derselbe mengt sich dem noch unveränderten Schwefel bei und verwandelt ihn in eine weiche geschmolzene chlorhaltige Masse. Er räth deshalb, auf 1 Volumen Salzsäure 3 Volumen concentrirter Salpetersäure zu nehmen, also das umgekehrte Mengenverhältniß, wie sonst üblich, und giebt an, daß sich hierdurch die Lösung des Schwefels sehr rasch bewerkstelligen lasse.

Mulder (2) sucht das bei der Schwefelbestimmung in Kohlenstoffverbindungen bisher übliche Fällen der Schwefelsäure durch Baryt, welches das Abfiltriren, Auswaschen, Trocknen und Glühen des Niederschlags bedingt, zu umgehen. Er wägt die Substanz, welche weder sehr flüchtig sein noch unverbrennliche Bestandtheile enthalten darf, in einem Porcellanschälchen ab, setzt eine bekannte Menge salpeters. oder essigs. Bleioxyds, Salpetersäure (deren Stärke von der Art der Substanz abhängig sein muß) und einige Krystalle von salpeters. Ammoniak zu, dampft ein, glüht und wägt. Bei diesem Verfahren wirkt Anfangs die Salpetersäure, dann das salpeters. Ammoniak und schließlich das salpeters. Blei als Oxydationsmittel. Wenn man von der Gewichts Zunahme des Gefäßes die durch Rechnung ermittelte Menge Bleioxyd in Abzug bringt, erfährt man direct die Quantität der gebildeten Schwefelsäure. Die Methode soll, auch

(1) Compt. rend. LXVIII, 98; Instit. 1869, 28; Bull. soc. chim. [2] XII, 45; J. pharm. [4] IX, 99; Zeitschr. anal. Chem. IX, 81; Chem. News XIX, 82. — (2) J. pr. Chem. CVI, 444 aus Scheik. Anteecken. I, III, 136; Zeitschr. anal. Chem. IX, 271; Bull. soc. chim. [2] XIII, 333; Chem. News XX, 47.

Bestimmung  
des Schwefels.

bei Verbindungen, die außer Schwefel Jod oder Brom enthalten, sehr genaue Resultate geben. Sie ist auch anwendbar auf Bleisalze und wird ferner vorgeschlagen für phosphorhaltige Kohlenstoffverbindungen. Im Allgemeinen kann sie zur Bestimmung aller Grundstoffe dienen, welche in oxydirtem Zustande mit Bleioxyd feuerbeständige Verbindungen geben.

J. Kolb (1) veröffentlicht eine Methode zur raschen Bestimmung des Schwefels in gerösteten Schwefelkiesen. Er weist zunächst darauf hin, wie wichtig seit dem Jahr 1860, in welchem der Schwefel, von dem Frankreich allein jährlich mehr als 600000 Centner verbrauchte, enorm im Preise stieg, die Verwendung der Kiese für die Schwefelsäurefabrikation wurde. Bis dahin hatten die Arbeiten, welche Desormes seit 1810, und die ausdauernden Versuche, welche Perret seit 1833 machten, wenig Beachtung gefunden. Jetzt werden aber Millionen Centner Schwefelkies verarbeitet, und die für den Ankauf desselben verwendeten Summen erreichen eine solche Höhe, daß zur Ermittlung des Schwefelgehalts die genauesten analytischen Methoden gebraucht werden müssen, ganz abgesehen von der zu ihrer Ausführung erforderlichen Zeit. Die Oxydation mit Königswasser und Fällung der gebildeten Schwefelsäure durch Baryt, mit Anwendung aller bekannten Vorsichtsmaßregeln, ist unumgängliche Nothwendigkeit geworden, da das Gebrauchen von Salzsäure und chlors. Kali nach Kolb öfter Anlaß zur Verflüchtigung von ein wenig Schwefel in Form von Chlorschwefel giebt.

Anders steht es mit der Bestimmung des Schwefels in den Röstungsrückständen, welche selbst bei Anwendung der vervollkommensten Oefen etwa ein Zehntel des ursprünglich vorhandenen Schwefels zurückhalten. Diese Bestimmung muß fast täglich geschehen, um den Gang

(1) J. pharm. [4] X, 401; Zeitschr. anal. Chem. IX, 407; Compt. rend. LXVIII, 1458.

der Verbrennung zu verfolgen und darf deshalb eher etwas ungenau als zeitraubend sein. Pelouze (1) hat eine entsprechende Methode ausfindig gemacht: Glühen des Kiesel mit einer bekannten Menge reiner Soda und chlors. Kali und Titrieren des nach dem Ausziehen mit Wasser noch ungebunden vorhandenen Natrons. Dieses in weniger als einer Stunde auch von Ungeübten ausführbare Verfahren wurde Anfangs allgemein adoptirt, aber allmählig verlassen, da es sich als zu unzuverlässig erwies. Kolb fand, daß besonders schwefelarme Rückstände sehr wechselnde Resultate gaben. Er suchte deshalb zunächst zu erfahren, ob die Bildung des schwefels. Natrons schon in der Glühhitze oder erst mit Hülfe von Wasser erfolgt. Versuche ergaben ihm, daß beim Erhitzen von Kies mit chlors. Kali allein in Wasser lösliche Eisensalze entstehen. Glühte Er ein Gemenge von 1 Aeq. Zweifach-Schwefeleisen und 2 Aeq. Soda mit überschüssigem chlors. Kali, so zeigte sich beim Ausziehen mit Wasser noch Entwicklung von Kohlensäure, nur ein Theil derselben ist demnach in der Hitze ausgetrieben. Wahrscheinlich wird also, da die glühende Masse schwefels. Eisen enthalten muß, bei Rothgluth Schwefelsäure durch Zerfallen des letzteren verloren gehen. Beim Gebrauch von chlors. Kali ist man nicht Herr der Temperatur, da die Verpuffung oft einzelne Theile der Mischung zum lebhaften Glühen bringt; Mäßigung derselben durch Zumischen von geschmolzenem Kochsalz kann aber veranlassen, daß sich Kiestheilchen der Oxydation entziehen. Außerdem merkt man bei Anwesenheit von viel Eisenoxyd häufig, daß freies Chlor auftritt, dem sich oft Chlorschwefel beigemengt. Zuweilen läßt sich auch in der wässerigen Lösung ein wenig Schwefelnatrium nachweisen. Alle diese Erscheinungen veranlassen, daß man durch die Titrierung einen zu geringen Schwefelgehalt findet, andere Umstände

Bestimmung  
des Schwefels.

(1) Jahresber. f. 1861, 824.

Bestimmung  
des Schwefels.

führen eine scheinbare Erhöhung dessel-  
res wil hat schon angegeben, daß das  
kung habe, doch wird dasselbe durch  
verflüchtigt. In noch höherem Grade w  
aber von der Anwesenheit von Kieselsäure  
verbindet sich mit Natron bei dunkl  
bildet unlösliche Doppelsilicate, deren A  
Titration verloren geht. Der Verlust  
suchen zufolge je nach der angewend  
bis 15 pC. betragen.

Alle Fehlerquellen des Pelouze  
lassen sich auf den Gebrauch des chl  
Nothwendigkeit, bei hoher Temperatur z  
führen. Ausgehend von der Eigensch  
kupfers, schon unter Rothgluth beim Er  
in schwefels. Salz überzugehen und v  
schaft des Schwefels zum Kupfer, wel  
die zum Eisen, versuchte Kolb, Schw  
von schwarzem Kupferoxyd zu oxydirt  
beider Substanzen gab sowohl schwefels  
schwefels. Eisen; die vollständige Um  
bei so niedriger Temperatur, daß wed  
der gebildeten Salze noch die Entstehun  
zu befürchten war. Nach einer groß  
suchen, welche durch die Controle von  
nigswasser ausgeführten Analysen als i  
vollkommen befriedigend erwiesen ware  
gendes Verfahren. Man wiegt von dem  
Kiese, welche mehr als 10 pC. Schwefel  
von ärmeren 10 Grm. ab und mischt i  
Grm. fein gepulvertem Kupferoxyd und  
wässrerter Soda. Dann erhitzt man übe  
in einer Eisen-, Kupfer- oder Platinsch  
rendem Umrühren; die Operation wird  
stunde beendet, ohne daß die Tempe  
ginnende Rothgluth gesteigert zu wer

zieht darauf die Masse mit heißem Wasser aus und titirt <sup>Bestimmung des Schwefels.</sup> das Filtrat wie beim Verfahren von Pelouze.

A. Clemm (1) beschreibt eine Modification der von C. Mohr (2) angegebenen Methode zur Titrirung von Schwefelsäure. Während nach dieser die Ermittlung der überschüssig zugesetzten Chlorbaryumlösung durch Fällung dieses Ueberschusses mit kohlens. Natron oder Ammoniak, Lösen des Niederschlags in Normalsalpetersäure und Titrirung mit Normalalkali geschieht, fällt Er den Chlorbaryumüberschuß mit einer Lösung von kohlens. Natron von bekanntem Gehalt, und bestimmt auf alkalimetrischem Wege, wie viel von letzterem verbraucht ist. Das Verfahren ist nicht anwendbar bei Gegenwart von Säuren, welche in neutraler Lösung Barytsalze fällen, und verlangt bei solchen Salzen, deren Basen von kohlens. Natron niedergeschlagen werden, daß diese Fällung der Titrirung vorausgehe. Zudem ist eine genaue Neutralisirung der zu prüfenden Flüssigkeiten erforderlich. Clemm verwendet zur Ausführung der Analysen halbnormale Lösungen von Chlorbaryum (52 Grm. im Liter), kohlens. Natron (26,5 Grm. im Liter) und Schwefelsäure (20 Grm. wasserfrei gedachter im Liter). Er bringt zu der Flüssigkeit, deren Schwefelsäuregehalt bestimmt werden soll, welche sich in einem mit Marke für 200 CC. versehenen Kölbchen befindet, 10, 20 oder 30 CC. Chlorbaryumlösung, natürlich mehr, als zur Ausfällung der Schwefelsäure erforderlich ist. Dann fügt Er die gleiche Anzahl Cubikcentimeter kohlens. Natron zu, füllt bis zur Marke mit Wasser, schüttelt gut um und filtrirt. Vom Filtrat werden 100 CC. abgemessen und mit der Schwefelsäure titirt. Der Gehalt der doppelten Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter ist gleich der ursprünglich vorhandenen Schwefelsäuremenge.

(1) Dingl. pol. J. CXCH, 229; Bull. soc. chim. [2] XII, 337; Zeitschr. anal. Chem. IX, 122; Chem. News XIX, 287. — (2) Jahresber. f. 1854, 722.

Bestimmung  
des Schwefels.

Die Vortheile dieses Verfahrens :  
schlag von kohlen. und schwefels.  
schen ist, und daß die Titrirung nicht  
teren getrübten Flüssigkeit ausgefü  
kann die mögliche Umsetzung des  
Baryts mit kohlen. Natron erregen  
dung Mohr die Anwendung von kohlen. Ammoniak  
empfohlen hat. Viele Versuche ergaben, daß der hieraus  
entspringende Fehler jedenfalls so gering ist, daß er bei  
raschem Arbeiten ganz vernachlässigt werden kann. Eben  
so wenig wird ein Einfluß auf das Resultat durch die Nicht-  
berücksichtigung vom Volumen des Niederschlags ausgeübt.

In Gemeinschaft mit G. Lunge prüfte Clemm die  
Anwendbarkeit Seiner Methode für die in Sodafabriken  
vorkommenden Arbeiten. Bei der Analyse der Sodabrode  
und Rohsodalauge lassen sich dieselben Proben zur Schwefel-  
säurebestimmung benutzen, in welchen der Alkaligehalt  
mit Normalsalpetersäure oder Salzsäure festgestellt wurde.  
Der Gehalt an Kieselsäure zeigte sich selbst bei Proben  
mit 7 bis 8 pC. ohne Einfluß, da sich die kleine gelöst  
bleibende Menge erst beim letzten Austitriren des kohlen.  
Natrons langsam abschied.

Bei der Bestimmung des Schwefels in Kiesen oder  
deren Röstrückständen übersättigt man nach der Oxydation  
durch Königswasser mit Soda oder Natronlauge, bringt  
das Volumen der Masse auf 200 CC., läßt absetzen und  
filtrirt die Hälfte ab. Das Filtrat ist zu neutralisiren und  
wie oben zu titriren. Um das Volumen des Eisenoxyd-  
hydrats in Betracht zu ziehen, genügt es einmal den Nie-  
derschlag von der gewöhnlich angewandten Menge Kies  
auszuwaschen, zu trocknen und in das mit Wasser gefüllte  
Mefskölbchen zu werfen. Der hierdurch hervorgerufene  
Stand der Flüssigkeit wird mit einer Marke bezeichnet,  
welche bei den Versuchen statt der für Cubikcentimeter  
dient. Vergleichende Gewichts- und volumetrische Bestim-  
mungen ergaben ferner, daß bei Anwendung von kohlen.



Natron keine Fällung von basisch-schwefels. Eisenoxyd zu befürchten ist.

R. Böttger(1) verwendet eine Lösung von 1 Decigramm. Nachweis von  
unterschwef-  
liger Säure. reinstem übermangans. Kali und 1 Grm. aus Natrium bereitetem Aetznatron in  $\frac{1}{2}$  Liter Wasser zur Nachweisung kleiner Spuren von unterschwefl. Salzen. Diese wandeln die rothe Farbe der Lösung in Grün um. Obwohl viele andere oxydirbare Stoffe dieselbe Eigenschaft besitzen, ist die Reaction doch von Werth zur Auffindung der unterschwefl. Säure in schwefels., unterschwefels. und neutralen schwefl. Salzen.

G. C. Wittstein (2) macht auf zwei Fehlerquellen Schwefelwas-  
serstoff-  
bestimmung. aufmerksam, welche das Resultat der Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in Mineralwassern mittelst Jod beeinflussen können. Die erste liegt in dem Vorhandensein doppelt-kohlens. Verbindungen und birgt die Gefahr der Bildung von Jodalkalien und jods. Salzen in sich, wie an Versuchen mit kohlens. Kali nachgewiesen wurde. Doch kann zugegeben werden, daß die Fehler möglicherweise verschwindend klein sind. Die zweite Quelle beruht in den kaum je fehlenden unterschwefl. Salzen, die sich mit Jod in Jodmetall und tetrathions. Salz umsetzen. Man muß deshalb die unterschwefl. Säure mit salpeters. Silber bestimmen und ihr Aequivalent von dem mit Jod gefundenen Schwefelwasserstoff in Abzug bringen, oder den letzteren, was vorzuziehen ist, mit einer geeigneten sauren Metalllösung, z. B. Kupferchlorid, bestimmen (3).

F. Garrigou (4) wendet ein eigenthümliches Gefäß an, um das Entweichen von Schwefelwasserstoff aus warmem Mineralwasser bei dessen Titrirung mit Jod, oder

(1) Jahresber. d. phys. Vereins zu Frankfurt a. M. 1868 bis 1869, 85; N. Rep. Pharm. XIX, 687; Chem. Centr. 1870, 164. — (2) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 48; Zeitschr. Chem. 1869, 664. — (3) Vgl. L. Meyer, Jahresber. f. 1864, 889. — (4) Compt. rend. LXVIII, 457; Bull. soc. chim. [2] XII, 186; Zeitschr. anal. Chem. IX, 372.

Schwefelwasserstoff-  
bestimmung.

die Oxydation von Schwefelme-  
mung derselben zu verhindern.  
doppelt-conischer Form, an e-  
drischen Halse, an der ande-  
schließenden Oeffnung verseh-  
leicht beweglichen Korkstopfen,  
der Operation der Oberfläche e-  
meter genähert werden kann. ]  
Rührer, ein Rohr zum Eingi-  
das bis auf den Boden reicht,  
Spitze einer Hahnburette hindur-  
der fast vollständige Abschlufs  
Schwefelwasserstoff im Liter m-  
der gewöhnlichen Methode. D-  
dungen des Zinks, Bleis, Silb-  
Kobalts bei Luftabschlufs Jod-  
schlägt Garrigou vor, in S-  
Gesamtgehalt an Schwefelwa-  
und unterschwefligs. Salzen zu l-  
Titrirung nach Zusatz von s-  
von Chlorzink, Nickel oder Ko-  
felmetall entfernen, vorzunehmen  
Versuch, nachdem durch neutr-  
fel der Schwefelmetalle und d-  
fällt sind, den Schwefelgehalt  
allein zu ermitteln. Die Dif-  
zwei und drei geben die  
wasserstoff, zwischen eins und zwei für die Schwefel-  
metalle.

Nachweis von  
Schwefelkoh-  
lenstoff.

A. Vogel (1) leitet zur Auffindung von Schwefel-  
kohlenstoff im Leuchtgas dasselbe durch ein glühendes  
Kugelrohr, welches Streifen von metallischem Kupfer ent-

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 741; Zeitschr. Chem. 1870,  
253; Zeitschr. anal. Chem. IX, 417; Dingl. pol. J. CXCV, 477; Chem.  
Centr. 1870, 66.

hält. Sowohl durch das Irisiren von dessen Oberfläche, wie durch Prüfen der mit Wasser verdünnten Auflösung in Salpetersäure mittelst Chlorbaryum lassen sich Schwefelspuren entdecken, wenn auch das Gas vollständig von Schwefelwasserstoff befreit war.

B. Rathke (1) fand im Verlauf Seiner bereits angeführten Arbeit über das Selen (2), daß beim Verdampfen einer mit Salzsäure versetzten Lösung von seleniger Säure diese zum grossen Theil verflüchtigt wird. Als die aus 0,2314 Grm. Selen dargestellte selenige Säure viermal mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft wurde, konnten durch Fällung mit schwefliger Säure nur 0,1038 Grm. = 44,85 pC. des angewandten Selens zurückerhalten werden. Die eintretende Bildung von Chlorselen macht es ganz unstatthaft, Selen durch Königswasser zu oxydiren, wenigstens bei Abwesenheit von Basen. Selenigs. Salze scheinen der Zersetzung durch Chlorwasserstoffsäure aber nicht zu unterliegen, bei Anwesenheit von Kali und Chromoxyd wurden nach sechsmaligem Eindampfen mit Salzsäure noch gute Resultate erhalten.

Bestimmung  
des Selens.

F. Mohr (3) giebt Versuche an, welche beweisen, daß R. Wagner's (4) Methode der Chlorkalktitrirung, Messung des durch Zusatz von Jodkalium und Salzsäure zur Chlorkalklösung ausgeschiedenen Jods mit Hülfe von  $\frac{1}{10}$  unterschweflgs. Natron, sehr schwankende, also unbrauchbare Resultate liefert (5). Er führt die Unregelmäßigkeiten in den Zersetzungen darauf zurück, daß durch

Chlorometrie.

(1) Ann. Chem. Pharm. CLII, 194; J. pr. Chem. CVIII, 235; Zeitschr. anal. Chem. IX, 484; Bull. soc. chim. [2] XIII, 324. — (2) Jahresber. f. 1869, 209. — (3) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 311. — (4) Jahresber. f. 1859, 670. — (5) Dieß kann jedoch bei der von Mohr befolgten Verfahrungsweise, Zugeben neuer Portionen Chlorkalklösung zu bereits titrirten Flüssigkeiten, durch die Einwirkung des Chlorkalks auf Tetrathionsäure bedingt werden. F. R.

Chlorkalk das Jod des Jodkaliums oxy-  
scheinlich nicht zu Jodsäure, sondern zu  
die man jodige Säure genannt hat. Da  
Kali bei Gegenwart von Jodkalium in  
durch Salzsäure unter Jodabscheidung  
vielleicht, was jedoch nicht bewiesen,  
Chlorkalk vorhanden ist, so hält Er die  
Methode der Titrirung des letzteren, wel-  
che die arsenigen Säure in alkalischer  
für die vorzüglichste.

Verhalten der  
Unterehlor-  
säure gegen  
Brucin.

E. Luck (2) fand, daß Brucin durch  
concentrirte Schwefelsäure dieselbe feur-  
erlangt, welche Salpetersäure veranlaßt  
bei Zusatz von Zinnsalz zu der Flüssig-  
färbung, sondern Entfärbung statt. Versu-  
weder Chlorsäure noch Ueberchlorsäure  
vorrufen, sondern Unterehlor- und zw  
wart von Schwefelsäure, gleichgültig, ob  
oder concentrirt ist.

Bei der Prüfung auf Salpetersäure ist  
der direct entstehenden orangerotheren Fä-  
tignung durch die violette, von Zinnsalz he-  
forderlich. Doch muß vor dem Zusatz  
Probe mindestens noch eine Minute lang  
nachdem der Uebergang von Orange in  
treten ist. Selbst unter dieser Bedingun-  
tion aber vorzugsweise zur Auffindung de-  
der Nachweisung sehr geringer Mengen  
die Zinnchloridfärbung leicht durch ein  
Schwefelsäure verhindert wird. Luck  
Prüfung deshalb der Phenolschwefelsäure

(1) Jahresber. f. 1853, 644. — (2) Zeitschr. an  
Zeitschr. Chem. 1870, 274.

R. Böttger (1) berichtet, daß schwefels. Anilin sich zur Erkennung der Chlorsäure gebrauchen lasse. Salze derselben bewirken, daß die Schwefelsäurelösung sich augenblicklich blau färbt, während C. D. Braun (2) bei der Prüfung auf Salpetersäure und salpetrige Säure incarnat-, rosen-, carmin- bis braunrothe oder braungelbe Färbungen erhielt. Braun (3) hat jedoch auch erstere Reaction bereits angegeben.

Reaction auf  
Chlorsäure.

Rabuteau (4) wendet zur Aufsuchung überchlors. Salze im Urin die in anderen Fällen längst übliche Methode an : Abscheidung des Chlors der Chlormetalle durch Silberlösung, Entfernung des Silberüberschusses durch Natron, Eindampfen, Glühen und Nachweisung oder Bestimmung des zurückbleibenden Chlorids auf gewöhnliche Weise.

Auffindung  
von Ueber-  
chlorsäure.

Caigniet (5) dampft Urin, um denselben auf Bromalkalien zu prüfen, über freiem Feuer zur Trockne ab und glüht längere Zeit gelinde, um den größten Theil der organischen Substanz zu zerstören. Diese Operation ist als beendet zu betrachten, wenn ein wässriger Auszug des Rückstands vollkommen farblos erscheint. Er macht das Brom mit wenig Chlorwasser frei und erkennt dasselbe an der Schwefelkohlenstoff oder Aether ertheilten Färbung. Die quantitative Bestimmung geschieht mit einer titrirten Lösung von unterschlorigs. Natron. Der Wasserauszug wird mit Citronsäure, welche auf Bromalkalien nicht einwirkt, aber aus dem unterchlorigs. Salz Chlor frei macht, angesäuert und das ausgeschiedene Brom von Zeit zu Zeit mit öfters zu erneuerndem Schwefelkohlenstoff

Nachweisung  
und Bestim-  
mung von  
Brom.

(1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 455 aus Jahresber. d. phys. Vereins zu Frankfurt a. M. 1866 u. 1867, 18; N. Jahrb. Pharm. XXXI, 172; J. pharm. [4] XI, 352. — (2) Jahresber. f. 1867, 839. — (3) Jahresber. f. 1867, 506; Zeitschr. anal. Chem. IX, 436. — (4) N. Rep. Pharm. XVIII, 43; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 233. — (5) Aus Journ. de méd. de Bruxelles 1869, 559 in J. pharm. [4] X, 29; Zeitschr. anal. Chem. IX, 427; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 295; N. Jahrb. Pharm. XXXI, 22.

entfernt. Da auf diese Weise die Flüssigkeit immer farblos erhalten wird, so läßt sich leicht der Moment erkennen, in welchem durch einen Tropfen unterchlorigs. Natron dem Schwefelkohlenstoff keine wahrnehmbare Färbung mehr ertheilt wird.

Caigniet fand, daß zur directen Erkennung einer Bromverbindung im Urin mindestens ein der Menge desselben gleiches Volumen gesättigten Chlorwassers zugefügt werden muß. Die rothgelbe Färbung, welche nun zugesetzter Schwefelkohlenstoff annimmt, ist jedoch keine scharfe Reaction, da derselbe fette und färbende Substanzen aus dem Urin aufnimmt.

Reagens auf  
Jod.

P. Alfraise (1) schlägt vor, zur Nachweisung sehr kleiner Jodmengen eine für Jahre haltbare Lösung zu verwenden, welche durch Kochen von 100 Grm. Wasser, 1 Grm. Stärke und 1 Grm. salpetrigs. Kali erhalten wird. Beim Gebrauch werden etwa 10 CC. mit einem Tropfen Salzsäure versetzt und von dieser Mischung wenige Tropfen zu dem in einer weißen Porcellanschale befindlichen Prüfungsobject gegeben.

Nachweis von  
Jod neben  
Brom.

Lambert (2) empfiehlt zur Auffindung von Jodkalium in Bromkalium die Prüfung mit übermangans. Kali. Dieses wird von Jodmetallen unter Bildung von Jodsäure zerlegt, während Bromverbindungen keine Einwirkung zeigen.

G. C. Wittstein (3) bemerkt hierzu, die beobachtete Entfärbung könne von verschiedenen anderen Ursachen herrühren; bei Gegenwart freien Alkali's könne die Uebermangansäure auch nicht völlig zerstört, sondern nur zu grüner Mangansäure reducirt werden.

Bobierre und Herbelin (4) prüfen Bromkalium auf

(1) Monit. scientif., 1869, 962; Chem. News XX, 192. —

(2) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 455 aus Journ. de méd. de Bruxelles, Juill. 1867, 57. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 597; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 455; vgl. W. Lindner, diesen Jahresber. S. 217. —

(4) J. pharm. [4] X, 166; Zeitschr. anal. Chem. IX, 582; Arch. Pharm. CXCI, 249; Chem. News XX, 190.

einen Jodgehalt dadurch, daß sie einige Stückchen auf gewöhnliches Schreibpapier legen, mit Wasser benetzen und Spuren von Chlorgas oder Bromdampf darauf einwirken lassen. Jodverbindungen geben sich augenblicklich durch die Bildung blauer Jodstärke zu erkennen. Da aber bei Anwesenheit größerer Mengen die blaue Färbung durch die braune des ausgeschiedenen Jods verdeckt wird, bringt man in diesem Fall ein wenig Pulver des Bromkaliums auf ein Uhrglas, stellt dieses auf einen Teller, auf den einige Tropfen Brom gegossen sind und überdeckt mit einer Glasglocke. Reines Bromkalium wird hierbei nicht verändert, während ein Jodgehalt sich je nach seiner Größe durch eine mehr oder weniger braune Färbung anzeigt. Durch Schütteln des so behandelten Pulvers mit Benzin lassen sich die geringsten Spuren Jod an der eintretenden Röthung erkennen.

Nachweis von  
Jod neben  
Brom.

R. R. Tatlock (1) hat eine Methode zur Ermittlung des Gehalts an Jod und Brom im Kelp angegeben. Er zieht etwa 100 Grm. der Substanz mit Wasser aus, neutralisirt die Lösung mit Salzsäure und leitet nun Chlorgas ein, bis eine deutlich orangegelbe Färbung eintritt. Dann schüttelt Er mit Schwefelkohlenstoff, von welchem Er etwa den vierten Theil der vorhandenen Flüssigkeitsmenge anwendet. Ist das spec. Gewicht der Lösung größer als das des Schwefelkohlenstoffs, so fügt man Wasser zu, bis sich derselbe zu Boden senkt. Er wird von der Flüssigkeit getrennt, mit seinem gleichen Volumen Wasser und Zinkspähnen bis zur vollständigen Entfärbung geschüttelt und nun von Neuem zur KelpLösung gegeben, welche außerdem einen Zusatz von Chlorwasser erhält. Diefes Verfahren wird so oft wiederholt, bis der Schwefelkohlenstoff keine Färbung mehr annimmt. Die Lösung der gebildeten Zink-

Bestimmung  
von Jod und  
Brom.

(1) Chem. News XX, 290; Zeitschr.-anal. Chem. IX, 583; Zeitschr. Chem. 1870, 127; N. Jahrb. Pharm. XXXIII, 210.

Bestimmung  
von Jod und  
Brom.

salze wird dann durch Abdampfen in gleiche Theile getheilt. Im ersten und Jod gemeinschaftlich mit salpet bestimmt. Der zweite Theil wird u satz von reinem Bromwasser so lang erhitzt, bis die entweichenden Dämp nicht mehr bläuen, dann zur Trock in Wasser gelöst und abermals einget schufs von Brom entfernt ist. Eine lung mit Silber besteht nur aus B Das anzuwendende Bromwasser ist Destillation von Bromkalium mit etw ger saurem chroms. Kali her, als zu Zersetzung erforderlich ist. Den dri durch wiederholte Behandlung mit Jod und Brom und bestimmt dann n dampfen mit Wasser das darin entha Gewichten der drei Silberniederschläg Menge von Jod und Brom durch nungsweise ermittelt.

Nachweisung  
von Phosphor.

J. Nicklès (1) fand, daß Phc tem Zustande, z. B. in dem als Ra Phosphorteig, weder von Ammonia gefärbt wird, noch auch Kupfersalze Phosphor in Oel, Alkohol oder Schw so scheidet er aus letzteren braunes Phosphorhaltiger Alkohol wirkt abe nur, wenn man mit Wasser und Schw telt. Ein solcher Zusatz von Schwe erforderlich, wenn man Phosphorte schwefels. Kupfer behandelt, weil c der mit dem Phosphor verbundenen

(1) J. pharm. [4] IX, 101; Zeitschr. ana Pharm. XXXI, 818; Arch. Pharm. CLXXXI



derlich ist. Doch darf der Schwefelkohlenstoff keinen <sup>Nachweisung von Phosphor.</sup> Schwefel enthalten, weil dieser zur Bildung von Schwefelkupfer Anlaß geben würde.

Phosphorhaltiger Schwefelkohlenstoff reducirt Kupfer- und Quecksilberchlorid zu Chlorür; erst nach längerer Zeit ruft ein Ueberschuß des ersteren die Bildung von Phosphormetall hervor. Blei, Wismuth, Antimon und Zinksalze werden nicht verändert. Arbeitet man aber mit alkalischen Flüssigkeiten, so werden leicht Phosphormetalle erzeugt. Lösungen von Chlorzink oder schwefels. Zink in überschüssigem Kali bilden mit in Schwefelkohlenstoff gelöstem Phosphor einen weißen milchigen Niederschlag, der sich an der Begrenzung der beiden Flüssigkeiten unter fortwährender Gasentwicklung abscheidet. Derselbe leuchtet im Dunkeln, stößt beim Erhitzen an der Luft Flämmchen aus und zersetzt sich bei Gegenwart von Wasser unter Auftreten von Phosphorgeruch. Er ist zerfließlich, da sich an seiner Oberfläche wahrscheinlich fortwährend Phosphorsäure bildet, und enthält überschüssigen Phosphor, den man mit Schwefelkohlenstoff ausziehen kann. Durch Trocknen über Schwefelsäure wird seine Verbrennlichkeit so sehr vermindert, daß er mit chlors. Kali gemischt durch heftigen Stoß nur aufflackert und beim Erwärmen mit Jod nicht mehr verbrennt. Durch Erhitzen auf dem Wasserbade im Kohlensäurestrom wird Phosphor ausgeschieden, der Rückstand enthält außer Spuren des letzteren sulfo-carbons. Zink. Salzsäure löst das gefällte Phosphorzink unter Aufbrausen, es entweicht ein stinkendes Gas, dessen Geruch an Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff erinnert. Alkalische Bleilösungen erzeugen eine ähnliche Verbindung.

Die angegebenen Thatsachen bieten ein Mittel, den Phosphor in Fällen nachzuweisen, in welchen Mitscherlich's (1) und Dusart's (2) Methode nicht anwendbar

(1) Jahresber. f. 1855, 779. — (2) Jahresber. f. 1861, 821; vgl. auch Fresenius und Neubauer, Jahresber. f. 1862, 564.

Nachweisung  
von Phosphor

sind, z. B. wenn die verdächtige Substanz bewahrt wurde, oder Lösungen vorliegen, wie im sogenannten Feni pfer- oder Bleisalzen erzeugte Niederherheit der D usart'schen Prüfung wenn vor seiner Darstellung der Salz mit einem Bleisalz entfernt wurde.

Schönn (1) beschreibt ein Verfahren von Phosphor in organischen und anorganischen mit Hilfe von Magnesium, welche Bunsen (2) angegebenen nur dadurch außer dem Geruch des sich nach dem netzen entwickelnden Phosphorwasserstoffs Selbentzündlichkeit, der sich absetzen und das Leuchten im Dunkeln zu werden.

Bestimmung  
der Phosphorsäure.

W. Kubel (3) weist nach, daß Ammoniak-Magnesia keineswegs in dem kohlhaltigem Wasser löslich ist, wie bisher von Fresenius (4) angenommen wurde vollständig ausgewaschene Niederschläge löst, wieder mit Ammoniak gefällt, dampfen des Filtrats den Glührückstand Reihe nach demselben Verfahren ergab Kubel, daß diese Rückstände Spuren von Phosphorsäure enthalten haben aus Magnesia mit Spuren von Silica. Er wurde hierdurch veranlaßt, die Niederschläge zu untersuchen, welche bei der Phosphorsäurelösung durch Ammoniak

(1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 53, 55; J. N. Jahrb. Pharm. XXXI, 168; J. pharm. [XIX, 179. — (2) Jahresber. f. 1866, 766. — VIII, 125; Zeitschr. Chem. 1870, 90. — LV, 111.

lösung erhalten wird. Eine grössere Anzahl von Phosphorsäurebestimmungen in abgemessenen Mengen einer Lösung von bekanntem Gehalt zeigte, daß durch die auf übliche Weise vorgenommene Fällung Niederschläge erzeugt werden, welche mehr Magnesia enthalten, als der Formel der phosphors. Ammoniak-Magnesia entspricht. Sehr genaue Resultate werden dagegen erzielt, wenn der gut ausgewaschene Niederschlag in Säure gelöst und nochmals mit Ammoniak gefällt wird.

Bestimmung  
der Phosphor-  
säure.

In einer Lösung von phosphors. Natron, von welcher 50 CC. 0,1986 Grm. Phosphorsäure enthielten, wurden bei einmaliger Fällung (bei Anwendung von je 50 CC.) zwischen 0,2015 und 0,2072 Grm. liegende Mengen gefunden. Bei zweimaliger Fällung resultirten 0,1983 bis 0,1995 Grm., bei viermaliger 0,1970 Grm. Phosphorsäure. Alle Bestimmungen wurden durch Wägung der pyrophosphors. Magnesia ausgeführt.

Ed. Kissel (1) führte auf den Wunsch von Fresenius Versuche zur Controle der Angaben von Kubej aus. Er wandte jedesmal 50 CC. einer Lösung von phosphors. Natron an, welche der Berechnung nach 0,3826 Grm. pyrophosphors. Magnesia geben mußten. Es wurden 5 CC. Lösung von 1 Gewichtstheil Salmiak in 8 Th. Wasser und 15 CC. Mischung von 1 Th. krystallisirter schwefels. Magnesia, 1 Th. Salmiak, 8 Th. Wasser und 4 Th. Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spec. Gew. zugesetzt, nach 24 Stunden filtrirt und mit 250 CC. verdünnter (1 : 3) Ammoniakflüssigkeit ausgewaschen. Die erhaltenen Niederschläge wogen 0,3819 bis 0,3827 Grm. Das Filtrat gab entweder keine oder nur ganz schwache Reaction auf Phosphorsäure, im Waschwasser liefs sich diese jedoch in allen Fällen deutlich nachweisen. (Der geglühte Abdampfrückstand wurde mit

(1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 164; Zeitschr. Chem. 1870, 89; Chem. News XX, 168.

Bestimmung  
der Phosphor-  
säure.

Soda geschmolzen und mit Molybdänsäure  
den eben so dargestellte und ausgewaschen  
in 4 CC. Salzsäure von 1,12 spec. Gew.  
gelöst, mit 56 CC. Wasser nachgewaschen  
mit 10 CC. Ammoniak gefällt, so wogen  
ausgewaschenen und geglühten Niederschlag  
0,3780 und 0,3793 Grm. In den Filtrat  
wassern liefs sich Phosphorsäure deutlich  
Abdampfungsrückstände derselben wogen  
in den Waschlösungen enthaltenen V  
im Mittel 0,0052 Grm.

Aus diesen Versuchen schliesst Kiss  
Anwendung einer nicht viel grösseren Meng  
Magnesia, als zur Fällung erforderlich ist,  
grösseren Menge von Salmiak, als der 1  
nicht genügt, eine sehr geringe Menge von  
oder basisch-schwefels. Magnesia mit der  
moniak-Magnesia niederschlägt; 2) dass  
von löslichem Magnesiasalz die Löslichkeit  
Ammoniak-Magnesia sehr beeinträchtigt un  
lung vollkommener bewirkt; 3) dass verdün  
etwas Niederschlag auflöst, reichlicher je  
Salmiak enthaltende Flüssigkeit, wie das  
zweiten Fällung eine solche darbietet.

Ein Niederschlag aus 100 CC. Phos  
mit 30 CC. Magnesialösung unter Zusatz  
Salmiaklösung, 70 CC. Ammoniak und  
erzeugt, in dessen Filtrat sich nur Spure  
säure fanden, wurde nach dem Auswas  
Salzsäure gelöst, die Lösung mit 896 C  
dünnt und mit 160 CC. Ammoniak wieder  
CC. des Filtrats gaben nach Abzug der al  
ten Reagentien stammenden Unreinigkeit  
Rückstand und dieser lieferte 0,0113 Grm  
Magnesia.

In 1000 CC. verdünnter Ammoniakflüssigkeit (1 : 3), <sup>Bestimmung der Phosphorsäure.</sup> welche 24 Stunden unter häufigem Umschütteln mit reiner phosphors. Ammoniak - Magnesia in Berührung gewesen waren, fand sich ein Abdampfungsrückstand von 0,0048 Grm., und dieser enthielt so viel Phosphorsäure, daß 0,0039 Grm. pyrophosphors. Magnesia daraus erhalten wurden. 250 CC. Waschflüssigkeit würden also bei vollständiger Sättigung eine nahezu 0,0010 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia entsprechende Menge des Niederschlags auflösen.

Kissel glaubt hiernach, daß bei geeigneter Behandlung der Phosphorsäurefällungen, Verwendung von nicht allzuviel Magnesiamischung bei Gegenwart einer größeren Menge von Salmiak, die durch Mitausfallen von Magnesia entstehenden Fehler fast vollständig durch die, wenn auch sehr geringe Löslichkeit des Niederschlags im Filtrat und Waschwasser compensirt werden. Die zweimalige Fällung hält Er jedoch nicht für rathsam, da Seine Versuche in allen Fällen zu niedrige Resultate ergaben und deshalb Correctionen nothwendig erscheinen, die sich nicht mit genügender Genauigkeit durchführen lassen.

Bei vergleichenden Versuchen zur Prüfung mehrerer Bestimmungsmethoden wandte Kissel eine Lösung von 10 Grm. krystallisirten phosphors. Natrons in 1 Liter Wasser an.

Je 50 CC. gaben nach dem Versetzen mit 2 CC. Salmiaklösung und 6 CC. Magnesiamischung in 24 Stunden Niederschläge, welche nach dem Auswaschen mit 186 CC. verdünnter Ammoniakflüssigkeit und darauf folgendem Glühen 0,1615 bis 0,1618 Grm. wogen. Statt 100 Phosphorsäure sind also 99,45 bis 99,63 gefunden. Wurde aber die Phosphorsäure zuerst mit 120 CC. Molybdänsäurelösung von 5 pC. sechs Stunden lang erwärmt, dann 24 Stunden kalt stehen gelassen, der resultirende Niederschlag filtrirt, mit 40 CC. einer Mischung von gleichen Volumen Molybdänflüssigkeit und Wasser ausgewaschen und nun nach

Bestimmung  
der Phosphor-  
säure.

dem Lösen in 15 CC. Ammonial  
dem 30 CC. Waschflüssigkeit aus  
ser und 7 CC. Salzsäure hinzugef  
0,1605 bis 0,1613 Grm. pyrophos  
chend 98,74 bis 99,33 Phosphorsä  
mit essigs. Uranoxyd unter Zus  
von essigs. Ammoniak ergaben  
2  $U_2O_3$ ,  $PO_5$ , also 100,25 bis 1  
100. Bestimmungen der letztere  
Eisenoxyd, durch Kochen mit 2  
lösung, welche 0,2 Grm. Eisen er  
von essigs. Natron gaben Nie  
Abzug von 0,2857 Grm. Eisenox  
oder 99,55 bis 99,74 der vorhan  
hielten. Bei Titirungen mit ess  
sung entsprach 0,005 Grm. Phos  
von 5 CC. Lösung von essigs.  
säure wurde in vier Versuchen  
Grm. oder 100,12 pC. Phosphor

Ein Phosphoguano ergab du  
moniak gefällten und in Essigsä  
phors. Kalks mit der eben erw  
Gehalt von 19,500 bis 19,525 p  
Fällen mit Molybdänsäure und  
derschlag erhaltenen pyrophosp  
In aufgeschlossenem Guano wu  
Wege 9,925 pC., auf gewichtsan  
pC. Phosphorsäure gefunden.

Th. Petersen (1) beme  
lösungen vor der Fällung mit  
(durch zweimaliges Abdampfen  
werden müssen, da sonst letz  
übergeht und aus der ammoniak

(1) Verhandl. geolog. Reichsanst. 1

durch Magnesiamischung ein flockiges kieselsäurehaltiges Präcipitat erhalten wird. Bestimmung  
der Phosphor-  
säure.

P. de Gasparin (1) benutzt bei der Bestimmung der Phosphorsäure in Ackererden eine Modification der Berzelius'schen Trennungsweise dieser Säure von Thonerde. Er versetzt 10 Grm. Erde mit auf das Fünffache verdünnter Salzsäure so lange Aufbrausen stattfindet, digerirt dann mit 60 Grm. Königswasser, welches aus 15 Grm. starker Salpetersäure und 45 Grm. concentrirter Salzsäure besteht und verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne. Nach halbstündigem Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wird mit kaltem Wasser plötzlich verdünnt, filtrirt und mit kochendem Wasser ausgewaschen. Der unlösliche Rückstand wird getrocknet, geglüht und gepulvert, dann mit so viel kohlen. Natron vermischt, wie durch Glühen seines dreifachen Gewichts reinen doppelt-kohlen. Natrons erhalten wird. Das Gemenge wird in einem Platintiegel eine halbe Stunde lang gelinder Rothgluth ausgesetzt, dann in kaltes Wasser gebracht und 48 Stunden mit einem grossen Ueberschuss von anderthalbfach-kohlen. Ammoniak digerirt. Darauf wird filtrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen; die erhaltenen Flüssigkeiten sind durch starkes Eindampfen von dem überschüssigen kohlen. Ammoniak zu befreien. Während nun Berzelius die Lösung mit Salzsäure ansäuerte und dann die Phosphorsäure mit ammoniakalischer Magnesialösung in die zu wägende Verbindung überführte, wobei häufig Thonerde oder Kieselsäure mit niedergeschlagen werden, unterlässt de Gasparin den Säurezusatz. Er versetzt direct mit der gewöhnlichen Magnesiamischung und erzeugt durch

(1) Compt. rend. LXVIII, 1176; Instit. 1869, 163; J. pharm. [4] X, 270; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 282; Zeitschr. Chem. 1869, 443; Dingl. pol. J. CXCIII, 230; Zeitschr. anal. Chem. IX, 416; N. Jahrb. Pharm. XXXIV, 295; Bull. soc. chim. [2] XIII, 49.

Bestimmung  
der Phosphor-  
säure.

Digestion einen Niederschlag, welcher basischen Magnesiasalzen alle vorhan-  
enthält. Dieser wird stark geglüht  
verdünnter Salzsäure behandelt, welch  
kleiner Mengen von Kieselsäure und  
Das Filtrat wird mit eben so viel Se  
stellung der Lösung erforderlich war  
mit Ammoniak phosphors. Ammoniak-  
völliger Reinheit niedergeschlagen.

J. A. Chesshire (1) macht da  
die übliche Methode zur Bestimmung  
Superphosphat in Wasser unlöslich ge  
ihrer leichten Zersetzbarkeit werthv  
phors. Verbindungen unzuverlässig  
auf einer Behandlung mit Citronsäu  
und es zeigte sich, daß hierdurch au  
Koprolithpulver theilweise gelöst wir  
1½ Grm. Superphosphat erst mit k  
chendem Wasser aus und kocht darau  
halbe Stunde lang mit oxals. Ammon  
etwa zwei Tropfen Oxalsäurelösung.  
wird die gelöste Phosphorsäure nac  
säure und Ammoniak mit Magnesia  
dem ungelösten Theil wird noch ein  
phorsäure durch Kochen mit Schwefels  
und ebenfalls mit Magnesia niederge

J. Hughes (2) erinnert hierge  
Untersuchungen von Liebig und  
Ammoniak selbst in der Kälte auf  
Kalk erheblich einwirkt. Er findet,  
wie auch mit Oxalsäure angesäuerte

(1) Chem. News XIX, 229; Zeitschr.

(2) Chem. News XIX, 266; Zeitschr. an

(3) Journ. of the agric. soc. 1864.



Ammoniak aus einem Koprolithen von Cambridge bei halbstündigem Kochen Phosphorsäure ausziehen, und zwar nach der Stärke der Lösungen von 3,5 bis 5,38 pC. betragende Mengen. Derselbe verwirft jedoch die Behandlung mit Citronensäure ebenfalls, und wünscht deshalb, da die Trennung von frisch gefälltem und natürlichem unlöslichem Phosphat nicht durchführbar ist, daß die Angaber der Analytiker sich auf die in Wasser löslichen und in demselben unlöslichen Phosphorsäuremengen beschränken.

F. Sutton (1) verlangt dasselbe, da eine größere Versuchsreihe ihm zeigte, daß bei der Behandlung von Superphosphat und von rohen Koprolithen mit Essigsäure, Citronensäure, Weinsäure, Kohlensäure oder oxals. Ammoniak je nach der Dauer der Einwirkung, der Temperatur und der Concentration der Lösungen ganz wechselnde Mengen von Phosphorsäure in Lösung gehen. Wenn auch ein Superphosphat, dessen Gehalt an in Wasser löslichen phosphors. Verbindungen mit der Zeit von etwa 23 pC. auf 13,8 pC. reducirt war, beim Kochen mit dem gleichen Gewicht oxals. Ammoniak in 50 CC. Wasser wieder annähernd den ursprünglichen Gehalt ergab, so fand sich ferner, daß rohe Koprolithen durch dieselbe Behandlung 10,8 pC. Phosphat verloren, während Kohlensäure selbst unter beträchtlichem Druck auf beide ohne Einwirkung blieb. Da nun die Frage, ob in Wasser unlösliche Phosphate in durch oxals. Ammoniak zersetzbarem Zustande eben so werthvoll sein können wie lösliche, völlig unentschieden ist, so empfiehlt Sutton die allgemeine Annahme seines (2), auf der Fällung des wässerigen Auszuges mit Uran beruhenden Verfahrens, um für den Handel gleichmäßige Resultate zu ermöglichen.

A. Sibson (3) bemerkt dagegen, daß der allmälige

(1) Chem. News XX, 77; Zeitschr. anal. Chem. IX, 525. —

(2) Jahresber. f. 1860, 622. — (3) Chem. News XX, 123; Zeitschr. anal. Chem. IX, 525.

Bestimmung  
der Phosphor-  
säure.

Uebergang von löslichem Phosphat in unlösliches. ständige Quelle des Streites zwischen Käufer und Verkäufer sei, da der Fabrikant nicht berechnen könne. Er nicht wissenschaftlich genau, welche die Ermittlung der auf die Phosphatmenge gestattet. Als solche von 1,5 Grm. Substanz mit Oxalsäure, Ammoniak und 60 Grm. die Dauer des Erhitzens auf 2 Stunden. Versuchen während dieser Zeit Phosphorit aufgeschlossen werden. jedoch derartige Bestimmung langen ausgeführt werden, wie Analyse für den Handel sich ausser des in Wasser löslichen Phosphors.

J. H. Chesshire (1)

Ammoniak mit doppelt-kohlensaurem Rückstand von 1 Grm. Superphosphat 5 Grm. in  $\frac{1}{4}$  Liter Wasser lässt die Einwirkung unter Zugabe von Oxalsäure vor sich gehen. Oxalsäure Ammoniak Versuchen nur dann brauen 30 Minuten dauerndem Sieden nach Aufschmelzen desselben vorhanden in die Menge des unlöslich gebliebenen 0,5 bis 1 pC. genau ermitteln.

Th. Petersen (2) benutzte Phosphorsäure in Gesteinen eine Phosphorsäure von 1,2 spec. Gewicht, die löst natürliche phosphors. Kalium während sie gleichzeitig vorhan-

(1) Chem. News XX, 111; 2

(2) J. pr. Chem. CVI, 79 u. 150.

nig angreift. Selbst nach starkem Glühen des Phosphoripulvers genügt halbstündige Behandlung auf dem Wasserbade beinahe regelmäßig zur vollständigen Ausziehung des phosphors. Kalks; Kieselsäure, Eisenoxyd und der größte Theil der Thonerde bleiben ungelöst. Die salpeters. Lösung wird direct zur Fällung der Phosphorsäure, salpeters. Molybdänsäurelösung verwendet.

A. Bettendorff (1) fand, daß eine Lösung von <sup>Nachweisungs-  
von Arsen.</sup> eniger oder Arsensäure in rauchender Salzsäure mit einer Lösung von Zinnchlorür in rauchender Salzsäure einen voluminösen braunen, sich rasch absetzenden Niederschlag erzeugt. Dieser enthält immer kleine, aber wechselnde Mengen von Zinn (neben 95,86 bis 98,56 pC. Arsen). Er entsteht nur, wenn die verwendete Salzsäure hinreichend concentrirt ist. Mit Hülfe einer Säure von 1,100 spec. Gewicht war keine Fällung zu erhalten, mit einer von 1,115 nach längerer Zeit unvollständige, von 1,123 nach einigen Minuten vollständige. Aus stärkerer wird sofort alles Arsen ausgeschieden. Da man eine Lösung von arseniger Säure in concentrirter Salzsäure als eine Lösung von Chlorarsen in Salzsäure betrachtet, so ergibt sich die Thatsache, daß die Reaction zwischen Zinnchlorür und Chlorarsen stattfindet, und eine Säure vom spec. Gewicht 1,115 arsenige Säure zum Theil als Chlorarsen, eine Säure vom spec. Gewicht 1,100 arsenige Säure nur als solche auflöst.

Durch Versuche mit einer Lösung von arsens. Ammoniak-Magnesia in Salzsäure von 1,185 spec. Gewicht wurde festgestellt, daß, wenn 1 CC. 0,001 Grm. metallisches Zinn enthält, Zinnchlorür sofortige Fällung herbeiführt, während 50 CC. von demselben Gehalt nach 5, 100 CC.

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 492; Diagl. pol. J. CXCV, 252; Zeitschr. Chem. IX, 105; N. Jahrb. Pharm. XXXII, 146; J. pharm. [4] 268; Chem. News XX, 189; Bull. soc. chim [2] XIII, 42.

Nachweisung  
von Arsen.

nach 8, 200 CC. nach  
nuten gefällt werden. S  
chen 0,002 Grm. im C  
kann man die Verdünnu  
und doch das Arsen auf  
Zinnchlorür auf Antimon  
Erwärmen nicht einwirk  
theilhaft zur Erkennung  
werden. Man muß nur  
Lösung mit Salzsäurege  
z. B. im käuflichen Anti  
dasselbe mit Salpetersäu  
petersäure vollständig ve  
verkorkten Probircylind  
gelöst und mit Salzsäu  
oder festes Zinnchlorür s  
felsäure oder Weinsäure  
für arsenfrei gehaltenen  
ein deutlicher Arsengeh

Rohe Salzsäure von  
Vermischen mit raucher  
von Arsen befreit, der  
filtrirte Niederschlag er  
arsens. Ammoniak - Mag  
halt von 0,02 pC. meta  
Reaction giebt also ein  
völlig arsen- und glei  
zustellen.

Donny und Lyu  
Hülfe des galvanischen  
indem Sie zwei mit eine  
in diese eintauchen. E.

(1) Aus Bull. d. l'acad.  
IX, 397; Zeitschr. anal. Chem.

setzt sich als schwarzes Pulver an dem negativen Pol ab, während der Rest als Arsenwasserstoff entweicht. Donny und Lyuch ziehen dieses Verfahren dem von Marsh vor und wollen dasselbe auch zur Aufsuchung von Kupfer, Silber und anderen Metallen verwenden.

Nachweisung  
von Arsen.

Ch. E. Avery (1) hat gefunden, daß die Methode der Arsensäureerkennung durch Silberlösung, welche bekanntlich wegen der Löslichkeit des arsens. Silbers in Salpetersäure, Ammoniak und salpeters. Ammoniak bei kleinen Mengen oft unsicher wird, bedeutend verbessert werden kann durch Zugabe einiger Tropfen concentrirter Lösung von essigs. Alkali zur salpeters. Arsensäurelösung. Dies muß jedoch vor dem Zutropfen des ammoniakalischen salpeters. Silbers geschehen. Versuche mit anderen Salzen, schwefels., weins. und bernsteins. Alkalien gaben weniger gute Resultate. Dieselbe Reaction läßt sich ferner sehr scharf wahrnehmen, wenn man die salpeters. Lösung der Arsensäure auf frisch bereitetes kohlen. Silber gießt, da die entstehende rothe Silberverbindung von dem einen weißen Grund bildenden kohlen. Salz stark absticht.

Chr. Rump (2) macht darauf aufmerksam, daß die von Wittstock angegebene Methode, Brechweinstein auf Arsenik zu prüfen, welche nur den nach dem Verkohlen des ersteren auftretenden Geruch berücksichtigt, völlig unzuverlässig ist. Er konnte keinen Brechweinstein auftreiben, der diesen Geruch nicht gab, und gelangte schließlich zu der Ueberzeugung, daß derselbe dem Antimon angehört. Er beschreibt ihn als keineswegs unangenehm und radies-ähnlich, im Gegensatz zu dem widerlichen Knoblauchgeruch des Arsens.

(1) Sill. Am. J. [2] XLVII, 255; Zeitschr. Chem. 1869, 406; Zeitschr. anal. Chem. IX, 385; Chem. News XIX, 263. — (2) N. Rep. Pharm. XVIII, 343; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 503; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 391; Pharm. Centralhalle X, 265; Arch. Pharm. [2] CXXXIX, 201.

W. Stromeyer benutzt  
 ten des Schwefelarsens und  
 aller Salzsäure zur Erkennt  
 1,124 spec. Gewicht löst da  
 das Schwefelantimon zersetzt  
 nsteins sättigt Rump (1) e  
 zsäure mit Schwefelwassersto  
 ttel oder der Hälfte reiner  
 ser Mischung 30 Grm. zu  
 schweinstein in 4 Grm. Salz  
 fäße tritt keine Färbung ein,  
 anfängliche Trübung verschv  
 esetzt ist, die geringste Spur  
 bliche Färbung und nach eini  
 as flockigen Niederschlags v  
 yer glaubt, daß dies Verfa  
 Anwendung finden kann, un  
 natürlich bei Gegenwart v  
 re Schwefel abgeschieden wir  
 W. Stromeyer (2) mod  
 r späteren Publication insol  
 2 Grm. Brechweinstein 115  
 : Gewicht anwendet (100 G  
 dig), dann mit Schwefelwasse  
 dbade erwärmt. 0,001 Grm.  
 mit Sicherheit nachgewiesen  
 Th. Rieckher (3) stellte b  
 ung von Arsen in käufliche  
 anung und Bestimmung der

(1) Aus Pharm. Centralhalle X, 265  
 Zeitschr. anal. Chem. VIII, 504  
 reh. Pharm. [2] CXXXIX, 205; Vie  
 Zeitschr. anal. Chem. IX, 264. —  
 Zeitschr. anal. Chem IX, 516; Dür  
 : 1870, 67.

haltenen arsenigen Säure und Arsensäure an. Zunächst  
 verglich Derselbe die Bestimmung des Arsens als Sulfür  
 mit der Methode der Ueberführung desselben in arsens.  
 Ammoniak-Magnesia. 10 CC. einer Lösung von arseniger  
 Säure gaben durch Fällung mit Schwefelwasserstoff, zwölf-  
 stündige Digestion und Wägung des getrockneten Nieder-  
 schlags in einem Versuch 0,11107 Grm.  $\text{AsO}_3$ , in einem  
 anderen 0,11022 Grm.  $\text{AsO}_3$  entsprechende Mengen Schwe-  
 felarsen. Nach dem Erhitzen derselben Quantität Lösung  
 mit 0,3 bis 0,4 Grm. chlors. Kali und Salzsäure im Was-  
 serbade wurden durch Fällung mit Magnesiamischung unter  
 Zurechnung von 0,001 Grm. Arsendoppelsalz für je 16 CC.  
 Filtrat in einem Versuch 0,10942, in einem zweiten 0,10964  
 Grm.  $\text{AsO}_3$  entsprechende Mengen arsens. Ammoniak-  
 Magnesia erhalten.

Trennung der  
 beiden Sä-  
 ren des  
 Arsens.

Dann wurde versucht, die Schneider'sche Methode  
 der Ueberführung der arsenigen Säure in Chlorarsen durch  
 Salzsäure und Trennung desselben von organischer Sub-  
 stanz mittelst Destillation so zu modificiren, daß quantita-  
 tive Bestimmungen mit Hülfe derselben ausgeführt werden  
 können. Die Anwendung verschiedener Mischungen von  
 Salzsäure und Schwefelsäure erwies sich als nicht zweck-  
 entsprechend; erst als auf 10 CC. der zu den früheren Ver-  
 suchen benutzten Lösung von arseniger Säure 180 Grm.  
 Schwefelsäure von 1,61 spec. Gewicht und 75 Grm. Chlor-  
 natrium mit 50 Grm. Wasser zugesetzt wurden, zeigte sich  
 nach der Destillation der Rückstand arsenfrei. Ferner  
 stellte sich die Nothwendigkeit heraus, das Destillat direct  
 in Wasser zu leiten, da Anfangs immer das Auftreten un-  
 condensirter Dämpfe beobachtet wurde. Rieckher wandte  
 deshalb eine tubulirte Retorte mit einfacher Sicherheits-  
 röhre an, deren Hals 2 bis 3 Centimeter tief in Wasser  
 eintauchte, welches sich in einer tubulirten Vorlage befand.  
 Ein luftdicht eingesetztes rechtwinkelig gebogenes Rohr  
 führte unabsorbirte Dämpfe aus letzterer in ein zweites  
 Gefäß mit Wasser. Die Destillation wurde erst unter-

Trennung der  
beiden Sä-  
ren des  
Arsens.

brochen, als fast alle Salze leicht an dem Auftreten des dampf erkennen läßt, der den befindlichen Substanztheil des Destillats mit Schwefel 0,11105 Grm.  $\text{AsO}_3$  entsprechen halten.

Da wegen der anwesenden Arsensäure im Fuchsin nicht wurde eine 0,1100 Grm. Sulfür übergeführt. Riech der Arsensäure einen lang Säure, welcher durch gelinlign. Natron mit dem drei- und dem halben Gewicht Sulfür vollständige Austreibung durch  $1\frac{1}{2}$ - bis 2-stündiges Erhitzen im Kolben, in welchen zur Vermeidung der Platinspiralen gebracht wurde, mit weniger Säure mit chlors. Natron mit Salpetersäure (und auch mit Schwefelsäure) gab die Wägung befriedigende Resultate. Es wurde festgestellt, daß bei Anwesenheit von Kochsalz und anderen Mengen von Arsen die Genauigkeit in das Destillat übergeführt 0,11125 und 0,11065 Grm. Mischung von Arsensäure Resultate erhalten, deren Ionen der Beobachtungsfehler festgestellt worden, daß das Magnesia nach der Reduktion reichend genau als Sulfür l

Fuchsin wurde demgemäÙ salz destillirt und das Arsen



wasserstoff gefällt. Der Destillationsrückstand wurde mit schwefliger Säure reducirt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, wodurch alles Arsen abgeschieden wird, wie die Prüfung des Filtrats im Marsh'schen Apparat bewies. Der schmutzig-violette Niederschlag ist nach dem Auswaschen durch chlors. Kali und Salzsäure gelöst und die gebildete Arsensäure mit Magnesiamischung gefällt worden. Da aber das Arsendoppelsalz nicht farblos zu erhalten war, wurde dasselbe in Schwefelsäure gelöst, mit schwefliger Säure behandelt und das Arsen als Sulfür bestimmt. In einer Fuchsinprobe wurden auf diese Weise nach Versuch I 2,045 pC.  $\text{AsO}_3$  und 8,121 pC.  $\text{AsO}_5$ , nach Versuch II 2,102 pC.  $\text{AsO}_3$  und 7,066 pC.  $\text{AsO}_5$  erhalten, während ein Fuchsin von anderer Herkunft in Versuch I 0,697 pC.  $\text{AsO}_3$  und 4,803 pC.  $\text{AsO}_5$ , in Versuch II 1,309 pC.  $\text{AsO}_3$  und 4,138 pC.  $\text{AsO}_5$  ergab. (Rieckher schiebt die Differenz unter den einzelnen Versuchen auf die von der Herstellungsweise herrührende Ungleichartigkeit der Präparate, berücksichtigt jedoch die wahrscheinliche Einwirkung mehr oder minder reinen Fuchsins auf Arsensäure während des Erhitzens mit Schwefelsäure und Kochsalz nicht. *F. R.*)

Trennung der  
beiden Sä-  
ren des  
Arsens.

J. Gottlieb (1) ersetzt bei Kohlensäurebestimmungen nach Pettenkofer's (2) Methode das Curcumapapier durch Lackmustinctur. Bei Anwendung des ersteren erleidet die Genauigkeit einen merklichen Abbruch, wenn die Herstellung desselben nicht mit der größten Vorsicht geschah und somit das Papier nicht den höchst möglichen Grad von Empfindlichkeit zeigt. Ferner ist man gegen Ende der Titrirung genöthigt, nach jedem Säurezusatz eine Prüfung vorzunehmen, wodurch der Abschluß der Bestimmung verzögert und die Gefahr herbeigeführt wird, daß die Koh-

Kohlensäure-  
bestimmung.

(1) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LX, 363; N. Rep. Pharm. XVIII, 677; J. pr. Chem. CVII, 488; Chem. Centr. 1869, 749; Zeitschr. anal. Chem. IX, 251; Chem. News XX, 251. — (2) Jahresber. f. 1860, 615.

ensäure der Luft eine kleine Menge  
Bestimmung mittelst Oxalsäure

Zur Bereitung geeigneter  
flüssigen Lackmuspigmenten zu  
gem Weingeist ausgezogen,  
wenig violett färbt. Dadurch  
welcher durch Alkalien keine  
verändert. Dann wird der ungepu  
behandelt, die filtrirte Lösung  
theil verdünnt und tropfenwei  
tünnter Salzsäure versetzt, bi  
ngenommen hat, wonach ma  
lauer Lösung vorsichtig die bla  
Flüssigkeit wieder herstellt. Z  
er Farbe muß eine kleine Por  
er verdünnt werden; ein Tro  
er's Vorschrift bereiteten Ox  
och immer entschieden blau  
rothe um.

Für die Titrirung der Bary  
ung derselben auf das sechs-  
forderlich, da concentrirtere d  
bindung des Lackmuspigments  
verdünnte Lösungen bieten an  
zals. Baryt fast vollständig in  
ie Beurtheilung der Färbungen

Man wendet nur so viel von  
lackmustinctur an, daß die F  
irbt erscheint und titirt, bis di  
ngenommen hat, welche nach  
ehr in Blau zurückkehrt. V  
elchen der Gehalt eines Bar  
nd durch Fällung mittelst Schw  
rgaben, daß in je 50 CC. nach  
rm. schwefels. Baryt weniger  
s 0,3126 Grm.), als sich nach

Grm.). Gottlieb schreibt diesen Verlust der allerdings geringen Löslichkeit des schwefels. Baryts in verdünnter Salzsäure zu.

Eine von F. Wöhler herrührende Methode der Bestimmung des Kohlenstoffs in Roheisen mit Hülfe von Chlorgas, welche auf der Umwandlung des Eisens in Eisenchlorid bei schwacher Rothgluth und Verbrennung des zurückbleibenden Kohlenstoffs im Sauerstoffstrom nach dem üblichen Verfahren beruht, ist von R. Fresenius (1) nach der Beschreibung von Ed. G. Tsch (2) veröffentlicht worden.

Kohlenstoff  
im Roheisen.

A. H. Elliott (3) benutzte eine Methode der Gesamtkohlenstoffbestimmung, welche von der Ullgren'schen (4) nur darin abweicht, daß das bei der Lösung des Eisens mittelst Kupfervitriol abgeschiedene Kupfer vor der Verbrennung der Kohle durch Chromsäurelösung mit Hülfe von Kupferchlorid entfernt wird.

N. Fedorow (5) wendete das Berzelius'sche Verfahren an, bediente sich aber statt des Kupferchlorids einer Lösung von je 20 Th. Kupfervitriol und Kochsalz in 100 Th. Wasser, welche nicht, wie das Chlorid, Anlaß zur Abscheidung von Kupferchlorür geben kann, da dieses mit Chlornatrium eine lösliche Doppelverbindung bildet.

Die von V. Eggertz vor sechs Jahren (6) gegebene Beschreibung eines colorimetrischen Verfahrens zur Bestimmung des im Roheisen und Stahl chemisch gebundenen Kohlenstoffs wird in einigen Zeitschriften (7) wiederholt.

- (1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 401; Chem. Centr. 1870, 529. — (2) Jahresber. f. 1867, 849; J. pharm. [4] XI, 352 Anmerk. — (3) Chem. Soc. J. [2] VII, 182; Zeitschr. Chem. 1869, 416; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 165; Chem. News XIX, 152; Zeitschr. anal. Chem. IX, 410; Bull. soc. chim. [2] XIII, 49; Dingl. pol. J. CXCV, 91; J. pharm. [4] XI, 351. — (4) Jahresber. f. 1862, 557. — (5) Zeitschr. Chem. 1869, 16; J. pharm. [4] IX, 319. — (6) Jahresber. f. 1863, 690. — (7) Chem. News XX, 65; Dingl. pol. J. CXCV, 116.

Feuchtig-  
keitszunahme  
amorpher  
Kieselsäure.

A. Souhay (1) wurde durch G. Lippert veranlaßt, die von I groscopischen Eigenschaften der näher zu untersuchen. Ein aus 1 reines Präparat wurde in 3 Theile der erste schwach geglüht, der zw die mit der Bunsen'schen Ga werden konnte, ausgesetzt, der d stark geglüht wurde. Im offener gesetzt nahm Portion I, 3,8455 G nuten um 0,005 Grm., in 15 Mi in 25 Minuten um 0,01 Grm., in Grm., in 1½ Stunden um 0,0295 G 24 Stunden wurden 0,088 Grm. Fe in 48 Stunden 0,1608 Grm., in : Erst nach ungefähr 14 Tagen zeigt tant; die Gewichtszunahme betrug oder auf 100 Th. Kieselsäure 14,1 1,2780 Grm. und nahm in 24 Stan 48 Stunden um 0,0215 Grm. zu. das Gewicht constant 1,3035 Grm säure hatten 2,00 Th. Wasser auf 5,532 Grm., wog nach ¾-stündig 5,533 Grm., nach 24 Stunden 5,53 Tagen constant 5,537 Grm. 100 also 0,09 Th. Wasser angezogen Quarzpulver zeigte nach wochenlang Luft keine Gewichtsänderung. Da picität der amorphen Kieselsäure n Glühens abnimmt, ergiebt sich für qu als Regel, daß die Kieselsäure möglichst hohen Temperatur aus der Einwirkung feuchter Luft geschützt

(1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 425;  
Bull. soc. chim. [2] XIII, 509.

Nevil Story-Maskelyne (1) benutzt zur Analyse <sup>Silicat-analyse.</sup> durch Salzsäure nicht aufschliessbarer Silicate eine Platinretorte von 30 CC. Inhalt, deren Tubulaturen es ermöglichen, mittelst Fluorwasserstoffsäure die Zersetzung so vorzunehmen, daß alles gebildete Fluorsilicium durch einen Wasserstoffstrom in mit Ammoniak gefüllte Vorlagen übergeleitet wird. Nach dem Einbringen der Substanz werden alle Verschlüsse mit Guttaperchafirniss lutirt, 32 procentige wässerige Flußsäure zugegeben, und erst auf dem Wasserbade, dann im Paraffinbad erwärmt, bis die Temperatur 150° erreicht. Nach dem Abkühlen der Retorte wird das Verfahren unter Erneuerung des vorgelegten Ammoniaks mit frisch zugefügter Flußsäure wiederholt, und zwar so oft, bis sich keine Flocken von Kieselsäure mehr bilden (bei 0,5 Grm. Silicat drei- bis viermal). Dann werden 0,75 CC. Schwefelsäure eingegossen und die beim Erhitzen entwickelte Flußsäure im Wasserstoffstrom abdestillirt. Die ammoniakalischen Flüssigkeiten aus der Vorlage werden gemeinschaftlich in einer Platinschale unter Umrühren auf dem Wasserbade eingedampft, bis alle Kieselsäure in Lösung gegangen ist, also das Fluorammonium beginnt saure Reaction anzunehmen; dann wird ein kleiner Ueberschuß von Chlorkalium und ein der vorhandenen Flüssigkeitsmenge gleiches Volumen von absolutem Alkohol zugegeben. Das gefällte Kieselfluorkalium wird nach 24 Stunden filtrirt, mit einer Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Wasser ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Die in der Retorte verbliebenen Sulfate werden auf gewöhnliche Weise analysirt.

Ch. A. Avery (2) findet, daß dem Feldspath oder Glas ähnliche Silicate, so wie Kieselsäure nach Zusatz der einfachen Fluorverbindungen oder Fluordoppelsalze von

(1) Lond. R. Soc. Proc. XVIII, 147; Zeitschr. anal. Chem. IX, 380.  
— (2) Chem. News XIX, 270.

**Stilbest-  
analyse.** Natrium, Baryum, Aluminium oder Blei  
Salzsäure oder Schwefelsäure selbst  
vierfachen Volumens Wasser in der  
gesetzt werden. Starke Salpetersäure  
ung in wenigen Stunden. Da der V  
sehr gering ist, können alle Bestand  
in derselben Portion bestimmt werden.  
Fluorverbindung anwendet, deren M  
nicht vorhanden ist. Am geeignetsten  
baryum und Fluorblei, da das Amm  
frei von Sulfat zu erhalten ist, und d  
läßt zur Bildung unlöslicher Verbind  
säure, Weinsäure, Essigsäure und ä  
falls, aber langsamer als die erwä  
größere Versuchsreihe wird in Aussic

**Anfindung  
von Metall-  
spuren.**

J. A. Wanklyn und E. Th.  
öffentlichen eine vorläufige Notiz über  
ches, dem Nefeler'schen (2) für An  
laubt, vermöge der durch Schwefelwasser  
Färbung kleine Mengen von Metallen  
ermitteln.

**Nachweisung  
von Natrium.**

J. Janssen (3) wendet für die  
Ermittelung des Natriums eine leucht  
bringt die zu prüfende Substanz in ei  
ger hellen Theil derselben, je nachde  
oder weniger gut sichtbar wird. Er  
der Ueberfluß an leuchtenden Strahlen  
der Natriumlinie durch Staub oder  
zu verhindern habe, da diese nie im  
hell leuchtender Flammen beobachtet  
diese Methode der Abschwächung  
durch die größere oder geringere H

(1) Phil. Mag. [4] XXXVII, 80. — (2) J  
(3) Instit. 1869, 898; Rep. Br. Assoc. 1869, T  
1870, 86.

zeitig gesehenen continuirlichen zu quantitativen verwenden zu können.

C. Müller jun. (1) fand, daß eine sehr Lösung von übermangans. Kali (1 : 10000) durch hydrat augenblicklich grün gefärbt wird, während bei Zusatz von reinem kohlen. Natron roth b glaubt diese Reaction zur Erkennung von Aetz käuflicher Soda benutzen zu können; 0,2 pC. de zu reiner Soda gemischt veranlaßten noch deutli färbung. Das Reagens ist auf Kali weniger er so daß durch dasselbe Kali und Natron einigern terschieden werden können. Aetzstrontian färbt sung stark blau, jedoch nur vorübergehend, Ch und salpeters. Kalk entfärbten augenblicklich, eb terschweifigs. Natron, während alle übrigen Salz kalien und alkalischen Erden keinen Farbenwe anlaßten.

Daß diese Beobachtungen zwar richtig sind, s interpretirt werden, geht aus der bekannten hervor, daß reines Kali und Natron keine Farben des übermangans. Kali's bewirken (2). Die Bil Mangansäure ist entweder auf die gleichzeitige C von Schwefelnatrium (3) oder von organischer Sul rückzuführen. F. Mohr (4) hat letzteren Fall mit Bezug auf die Versuche von Phipson Aschoff (5), erörtert.

F. Jean (6) verwirft das übliche Titrirverf Rohsoda, welches bei Gegenwart von Schwe

(1) N. Jahrb. Pharm. XXXII, 92; Dingl. pol. J. C. Zeitschr. anal. Chem. IX, 277. — (2) Vgl. E. Bohlig, Z. Chem. IX, 277 und N. Jahrb. Pharm. XXXIII, 80 aus P. XXV, 65. — (3) N. Jahrb. Pharm. XXXII, 218. — (4) Z. Chem. IX, 48. — (5) Jahresber. f. 1860, 166 u. 167. — scientif. XI, 1005; Bull. soc. chim. [2] XII, 493; Chem 215.

erhafte Resultate giebt. E  
 lalösung durch Chlorbaryum  
 trocknen und zu wägen, d  
 Berechnung dienende Carl  
 gelöst bleibenden schwefels.  
 Abzug zu bringen. Soll i  
 l Aetznatron oder letzteres  
 et Er ferner über einen Gra  
 Wassergehalts getrockneter  
 re befindet, eine halbe St  
 ner Kohlensäure, erhitzt d  
 üssige Kohlensäure zu entf  
 gegeben. Die Differenz bei  
 tronhydrat äquivalente Meng  
 er Titrirung lassen sich noc  
 hnung des Schwefelnatrium

A. Strohl (1) hat das v  
 ie Verfahren der Titrirung  
 alimetric übertragen. Er i  
 i Flüssigkeit 0,1 Grm. gesch  
 irt dann mit Normalschwefe  
 iller'schen Apparats. Da  
 der Rothfärbung erkannt,  
 chende Essigsäuredämpfe b  
 . Versuche ergaben, dafs  
 lich ist, um eine genügend  
 chen, und diese Quantität  
 izen gebrauchten Säure in

W. A. Rofs (3) hat &  
 raxbläschen (4) fortgesetzt  
 lisationen auf denselben an

(1) J. pharm. [4] IX, 269; Din  
 l. Chem. IX, 125. — (2) Jahresbe  
 , 78 u. 211. — (4) Jahresber. f.



Feuchtigkeit ihre Entstehung verdanken. Er stellte Gläschen von reiner Borsäure her und bemerkte, daß nach kurzer Zeit ein bläulich-weißes Irisiren und Utterglanz zeigten. Diese Opalescenz trat aber nicht wenn Natron in solcher Menge zugesetzt wurde, daß entsteht, während Kali dieselbe nicht verhindert. Ausführung einer größeren Versuchreihe glaubt, in einer Zahl von Mineralien das Kali neben Natrium und anderen Bestandtheilen dadurch nachweisen zu können, daß mit denselben erhitzte dünn ausgeblasene Kugelperlen in spätestens 20 Minuten Opalescenz annehmen. Er beobachtete ferner, daß Kobaltoxydul von Salzsäure allein nicht aufgelöst wird, während Alkalien die Lösung eines blauen Glases veranlassen, welches bei Gegenwart von Kali violettblau, von Natron allein bei Anwendung genügender Mengen rein blau gefärbt ist. Wegen der zahlreichen Versuche mit anderen Substanzen müssen wir auf das Original verweisen.

1. Fleischer (1) bespricht ausführlich die Vorzüge der Salzsäure und Ammoniak gegenüber anderen Säuren und Basen bei volumetrischen Analysen. Er empfiehlt diese zur Bereitung von Normalsäurelösungen wegen ihrer leichten Darstellbarkeit in reinem Zustande, ihrer Unveränderlichkeit, ihrer geringen Flüchtigkeit in der Siedehitze bei jeder Verdünnung (mit dem vierfachen Volumen Flüssigkeit), ihrer Fähigkeit, mit Alkalien und alkalischen Erden Salze zu bilden und der Leichtigkeit, den Gehalt dieser Versuche mit reinem kohlensaurem Kalk oder mit Silber zu controliren. Das Ammoniak nimmt weniger Raum ein als andere caustische Lösungen Kohlensäure aus der Lösung auf, ist leichter rein zu erhalten als Aetzkali und hält lange Zeit fast unverändert, vorausgesetzt, daß seine Lösung in halb normaler Stärke hergestellt und vor Tem-

1. Stör-  
reaktionen auf  
Kali und  
Natrium.

Alkalimetrie.

1) Chem. News XX, 303; Zeitschr. anal. Chem. IX, 70.

**Alkalimetrie.** peraturen über  $25^{\circ}$  geschützt wird. Lösungen neutraler Ammoniaksalze der Stoff in ähnlicher Weise verändern, müssen alle Titirungen mit Ammoniumsalzen. Nach dem Austreiben der Substanzen durch Kochen mit Säureüberschuss Einstellen in kaltes Wasser, und erhitzen Ammoniak eben so sichere Zehntel-Lösungen. Bei der Bestimmung von Metallsalzen wird die Fällung durch Ammoniumsalze hergestellt und deren Ueberschuss, nach Abzug eines aliquoten Theiles vom Filtrat mit Säure durch Ammoniak ermittelt.

**Alkalimetrische Grade.**

J. Pattinson (1) macht darauf aufmerksam, dass die Decroizille'schen Grade nicht mit alkalimetrischen verwechselt werden dürfen, da sie nur angeben, wie viel Säure-Monohydrat ( $\text{SO}_3\text{H}_2\text{O}$ ) von 100 Theilen Substanz neutralisirt werden. Nach den Usancen des englischen Sodahandels werden den Fabrikanten nur ganze Grade, nicht Decimals, bezahlt werden, der englischen Soda 32 für Natron zu Grunde, nicht die richtig anerkannte  $\text{NaO} = 31$ . Die Gay-Lussac'schen Grade basiren auf anderen Daten. Es entsprechen also 31 pC. Gay-Lussac) 53 pC. kohlen. Natron), 31,41 englischen Graden und Decroizille. Bezüglich der Tabelle von Pattinson nach diesen Daten für alle zweckenden halben Procente Natron berechnen auf das Original verweisen, welches

(1) Chem. News XIX, 111; Dingl. polyt. Centr. 1870, 78; im Auss. Zeitschr. anal. Chem.

und Bestimmung unorganisch

en und englischen chlor  
er Chlorgas aus 1000 G  
e = Gewichtsprocente

ole (1) weist das Lithion  
ben mit dem als leicht  
on 1 Th. reinem Flusssä  
s nach. Dieses giebt  
ache dunkelrothe Flamme  
, die charakteristischen Linien  
re Substanzen den Flammen  
sicherer Weise zeigen.  
ors. Verbindungen nach  
nme weit weniger gefärbt  
zt werden.

(3) veröffentlicht eine  
itzsche (4) empfohlen  
Kalks als Aetzkalk. B  
und Magnesia bestätigt  
gestellten Versuche.

(6) fällt den Kalk aus  
n alkoholischer Lösung,  
it kohlens. Natron, tre  
senem Eisenoxyd und  
kohlensäuren.

her (7) fällt die drei  
durch kohlens. Ammon  
n essigs. Natron (um die  
durch Salmiak oder sa

the American durch Dingl. pol.  
456. — (2) Chem. News XX  
News XX, 167. — (3) Zeit  
er. f. 1864, 701. — (5) Jahrb.  
g. Reichsanst. 1869, 67. —  
Chem. IX, 97.

zu verhüten und das Mitfallen von Magnesia aus verdünnter Lösung, filtrirt nach der Kälte, trocknet und wägt. Er lässt überschlag in Normalsalzsäure und titrirt von letzterer nach dem Austreiben der Kohlensäure mit normalem Ammoniak. Die Lösung enthält chroms. Kali und Ammoniak im Ueberschuss. Baryt abfiltrirt und ausgewaschen von Chromsäure (?) und titrirter Eisenchlorid-Barytgehalt ermittelt. Wegen der vorgeschlagenen Art der Berechnung müssen die Resultate mit Vorsicht verworfen werden.

H. Oeffinger (1) bringt die salzsaure Lösung von Magnesia in ein an seinen Enden mit Platin beschlossenes Verbrennungsrohr und leitet durch dasselbe einen Strom getrockneter, von Kohlensäure befreier Luft. Bei allmählig verstärktem Erhitzen wird Ammoniak aus der Salzsäure, schließlich bei anhaltendem Erhitzen Wasser nimmend, jetzt auch Chlorcalcium auf, während Magnesia und Ersteres wird nach Zusatz von Salmiakgeist gefällt, letztere in Salzsäure gelöst, phosphors. Magnesia bestimmt. Doch ist zu bemerken, dass Magnesium in trockener Luft sein Chlor nicht verliert. Oeffinger schreibt deshalb zur Entdeckung von Spuren von Magnesia aus dem Kalk die folgende Vorsicht an.

E. Prior (2) zeigt, dass sowohl kohlens. Alkalien aus den Lösungen als auch salzen neutrales kohlens. Manganoxydul- oder -sesquioxyd, wie vielfach angegeben wird.

(1) Aus Schweizer. Wochenschr. f. Pharm. anal. Chem. VIII, 456. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 1870, 274.

kohlens. Natron erzeugte Niederschlag, welcher durch Zutritt theilweise oxydirt wird, enthält (nach Abzug der mit Salzsäure entwickelten Chlormenge bei Manganoxyduloxyds) auf 1 Aeq. Manganoxydul 1 Manganäure.

A. Classen (1) fand, daß Mangan aus stark salzhaltiger Lösung durch altes goldgelb gewordenes ammonium nicht gefällt wird. Er stellte deswegen eine größere Reihe von Versuchen an, aus welchen folgende Schlüsse ergeben: 1) Salmiak befördert die Fällung des Mangans bei Anwendung von Einfach-Schwefelammonium. Ein sehr großer Ueberschuß von Salmiak verzögert jedoch die quantitative Abscheidung der Zeitdauer erheblich. 2) Caustisches Ammoniak neben Salmiak beschleunigt ebenfalls die Ausfällung; je mehr Salmiak vorhanden, je weniger Salmiak ist erforderlich, um die Verzögerung hervorzubringen. Ein größerer Ueberschuß von Ammoniak kann bewirken, daß das Mangan nicht mehr quantitativ gefällt wird. 3) Durch Mehrfach-Schwefelammonium wird das Mangan vollständig niedergeschlagen, ein großer Ueberschuß an Salmiak verzögert die Ausfällung der Zeitdauer nach. 4) Sind sowohl Ammoniak und Salmiak zugegen, so erfolgt die Abfällung des Mangans unvollständig, kann sogar gänzlich unterbleiben. Es ergibt sich hieraus als Regel, daß bei der Fällung von Mangan aus ammoniakhaltigen Lösungen einfach-Schwefelammonium zu verwenden und jeder Ueberschuß an Salmiak zu vermeiden ist.

How (2) hat Versuche angestellt über die Fällung des Mangans als Schwefelmetall bei Gegenwart von Salzsäure, Weinsäure und Citronensäure. Wird eine

(1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 870; Zeitschr. Chem. Chem. Centr. 1870, 580. — (2) Chem. News XIX, 187; Zeitschr. anal. Chem. IX, 582; Bull. soc. chim. 1869, 414.

Bestimmung  
von Mangan.

Chlortürlösung mit viel Oxalsäure und A wenig Schwefelammonium versetzt, so Nadeln von oxals. Mangan; es entsteht kein Ist Salmiak zugegen, so fällt nach kurze menge von Sulfür und oxals. Salz. Wird l allein in verdünnter Salzsäure gelöst, ox und Schwefelammonium zugefügt, so bilden beim Stehen, welche wahrscheinlich ein l Die Lösung des schwefels. Manganoxyds Oxalsäure rascher und reichlicher gefül Chlortürs; es scheint das Oxalat in verdünnte weniger leicht löslich zu sein als in Salzsäure Lösungen von Weinsäure und Citronensäure ammoniakalischer Flüssigkeit die Fällung chlortürs durch Schwefelammonium, alle s der Schwefelammoniumgruppe werden abe Mischungen sofort oder nach kurzer Zeit ni Bei Anwendung von Kali und Schwefelk Fällung nur durch Citronensäure verbinder Weinsäure und Oxalsäure (1).

Prüfung des  
Braunsteins.

E. F. Teschemacher und J. Dent weisen nach, daß die fast regelmäfsig bei Braunstein durch Anwendung verschiedener ergebenden Differenzen von einem Gehalt herrühren. Eine härtere Sorte ergab z. stimmung nach der Fresenius-Will's methode 71,5, durch Titrirung unter Ar Eisenoxydulsalzes aber nur 70,5 pC. Superc mit einem Magneten die Eisenverbindung

(1) J. Spiller, Chem. News XIX, 166 erinnert schon vor 12 Jahren die bei Gegenwart von Weinsäure eintretenden Reactionen ausführlich beschrieben. f. 1857, 569. — (2) Aus einem London 16. Memorandum in Zeitschr. anal. Chem. VIII, 509 1870, 287.

lieferte die erste Methode 72,5, die zweite 72,25 pC. Bei der Prüfung anderer Braunsteinsorten zeigte sich, daß die Intensität der magnetischen Eigenschaften stets mit der Härte zunahm; dem entsprechend wuchsen ebenfalls die Differenzen zwischen den Ergebnissen der beiden Bestimmungsmethoden. Der mit dem Magneten ausgezogene Theil entwickelte mit verdünnter Schwefelsäure Wasserstoff unter Bildung von Eisenvitriol und mußte daher metallisches Eisen sein, welches von den Zerkleinerungsapparaten abgerieben war; sein Betrag erwies sich jedoch als zu unbedeutend, um auf die Resultate Einfluß zu üben. Da nun ein Theil des Superoxyds zur Oxydation des vorhandenen Magneteisens in Anspruch genommen wird, also technisch nicht nutzbar gemacht werden kann, so halten Teschemacher und Smith die Prüfung mit Eisenoxydulsalz für vorzugsweise zur Bestimmung des Handelswerthes geeignet.

F. Mohr (1) tritt dieser Schlußfolgerung bei, sagt aber, daß in rheinischen Braunsteinen Magneteisen noch nicht vorgekommen oder beachtet sei und hält deshalb eine Auswahl unter den Methoden nur dann für angezeigt, wenn die Erze auf eine astatische Magnetnadel wirken. Er empfiehlt besonders die Destillation des Braunsteins mit Salzsäure, Auffangen des Chlors in Jodkalium und Bestimmen des Jods mit  $\frac{1}{10}$  unterschwefligs. Natron, da bei dieser Methode der Vorgang derselbe sei, wie bei der Chlorbereitung in den Fabriken.

E. Sherer und G. Rumpf (2) wurden hierdurch veranlaßt, die sämtlichen (?) bekannten Methoden der Braunsteinprüfung einer vergleichenden Untersuchung zu unterziehen. Als Material diente ein amerikanischer Braun-

Prüfung des  
Braunsteins.

(1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 314. — (2) Zeitschr. anal. Chem. IX, 46; Chem. News XX, 302; Zeitschr. Chem. 1870, 478; N. Jahrb. Pharm. XXXIV, 211.

Prüfung des  
Braunsteins.

stein. Derselbe ergab nach der M und Will 63,49 bis 63,53 pC. M Versuche wurden so angestellt, Menge Clavierdraht in einem stets ten Kolben in Salzsäure gelöst, eines Röhrchens hineingebracht und diger Zersetzung gekocht wurde, kalten die Titrirung mit chroms. I sultate schwankten zwischen 61,38 wurden abgewogene Mengen Braun Salzsäure in einem Kölbchen erhitzt Chlor in verdünnte Kalkmilch ge arseniger Säure nach Penot gabe zwischen 58,15 und 63,39 pC. Die Versuche nach Bunsen's Method nach Mohr's Modification das freiterschweifigs. Natron titirt) liefert Manganhyperoxyd. Nur die erste zeigen also genügend übereinstimm letzte allein giebt aber den wahren wurde nicht für nöthig erachtet, Es in dem geprüften Braunstein zu besondere Probe festgestellt war, dass von metallischem Eisen (1,4706 g Braunstein) ohne Einfluss auf das Resultat Will'schen Methode ist. Doch Rumpf weiter untersuchen, ob Oxydulverbindungen der einzige Anwendung dieser Methode gemacht sind. Sie geben an, dass bei dem Eisenoxydul beruhenden Verfahren Braunstein an die Oberfläche der werde, wo das entstehende Chlor auf das Eisensalz zu wirken. Ein That, dass die während der Reaction fortgeführten Gase im Star



zweiten Portion Eisenchlorür eine 2 pC. Manganhyperoxyd entsprechende Menge zu oxydiren. Sie halten ferner den Gebrauch von Eisenoxydulsalzen wegen der Schwierigkeit, dieselben frei von Eisenoxyd und von Feuchtigkeit bereit zu halten, für unzulässig. Bezüglich der Absorption des Chlors durk Kalkmilch wurde noch versucht, der schon bei 40° beginnenden Bildung von chlors. Kalk durch Abkühlung mittelst Glaubersalz und Salzsäure vorzubeugen, jedoch ohne allen Erfolg.

Prüfung des  
Braunsteins.

Sherer und Rumpf kommen auf Bunsen's Methode, als die schärfste und einfachste zurück. Es scheint ihnen jedoch nicht räthlich, weniger als  $\frac{1}{2}$  Grm. Braunstein zu jedem Versuch zu verwenden, weshalb sie die erhaltene Lösung von Jod in Jodkalium auf 250 CC. bringen und von diesen 50 titiren. Sie heben hervor, daß es unbedingt nothwendig ist, sofort nach Beendigung der Chlorentwicklung die Bestimmung des Jods vorzunehmen, da sich die Resultate nach längerer Zeit durch Zersetzung von Jodwasserstoffsäure ändern. Nach 24 Stunden wurden 2 pC. Manganhyperoxyd entsprechende Mengen von Jod mehr gefunden, als vorher.

Die Arbeit schließt mit dem Vorschlag, den Gehalt des Braunsteins für die Folge in chlorometrischen Graden anzugeben, weil diese ein directer Ausdruck des Resultates der brauchbaren analytischen Methoden sind und ferner eine Uebereinstimmung mit der für Chlorkalk üblichen Bezeichnungsweise ermöglichen.

A. Damour (1) wendete bei der Analyse des Jakobsits folgendes Verfahren an. Er bestimmte zuerst den Gewichtsverlust bei der Reduction im Wasserstoffstrom, um die Menge des im Eisenoxyd und Manganoxyd enthaltenen Sauerstoffs (mit Ausnahme des im Manganoxydul zurückbleibenden) zu erfahren, löste den Rückstand in

Trennung  
von Mangan  
und Magnesia.

(1) Compt. rend. LXIX, 168; Instit. 1869, 243.

Trennung  
von Mangan  
und Magnesia.

verdünnter Salpetersäure und  
Verdampfen der freien Säure  
lens. Natron mit essigs. Natr  
Aetzkali gefällt und der Nieder-  
gem Wasser ausgewaschen. I  
petersäure gelöst, mit Amm  
Mangan durch Zusatz von V  
Die Magnesia wurde durch E  
Filtrats oder mit Hilfe von ph  
Die Oxydation und Fällung  
mour auch durch ammoniak  
ters. Silber oder Kupfer gesch  
Filtrat von diesen Metallen wi

Bestimmung  
des Eisens in  
Gulfen.

Ch. Mè ne (1) vermisst  
Angabe, daß beim Auflösen d  
Kohlenwasserstoffe in Lösung  
rung des Eisens durch überma  
machen. Er rath deshalb, d  
Substanz zu zerstören, ehe  
nommen wird.

Bestimmung  
des Nickel-  
eisens in Me-  
teoriten.

F. Pisani (2) benutzte  
volumens, welches bei der l  
mit Salzsäure entwickelt wurd  
lung des vorhandenen Nicke  
welchem der grofse Gehalt a  
durch den Magneten unausft  
letztere möglich ist, glaubt E  
empfehlen zu können, da eine  
durch anhängendes Silicat unv

Titirung von  
Eisenoxyd.

C. Balling (3) empfiehlt

- (1) Compt. rend. LXVIII, 449;  
383; Zeitschr. anal. Chem. IX, 12  
(2) Jahresber. f. 1868, 1044; Ze  
(3) Aus Oesterr. Zeitschr. f. Berg-  
Dingl. pol. J. CXCH, 410; Zeitsch  
resber. f. 1867, 848.

angegebene Methode der Eisentitrirung. Er wägt von dem zu untersuchenden Eisenerz 2 Grm. ab, schliesst mit starker Salzsäure möglichst vollständig auf, oxydirt mit chlors. Kali und kocht, bis alles freie Chlor vollständig entwichen ist. Sodann wird die Lösung, wenn nöthig, filtrirt, auf  $\frac{1}{2}$  Liter verdünnt, 100 CC. davon abgemessen und so viel Rhodankaliumlösung zugesetzt, bis die Flüssigkeit dunkelroth gefärbt erscheint. Da eine zu grosse Menge Kupfersalz eine baldige Trübung der Eisenlösung veranlasst, welche die Schlussreaction undeutlich macht, so löst Baling etwa 5 Grm. Kupfervitriol in  $\frac{1}{4}$  Liter Wasser und verwendet von dieser Lösung zwei, höchstens drei Tropfen. Er stellt den Titer der Zehntel-Normallösung von unterschweflgs. Natron mit Hülfe von Jodlösung fest und lässt dieselbe Anfangs rasch zur Eisenoxydlösung zufließen, bis eine rothgelbe Farbe eintritt. Da die endliche Entfärbung bei weiterem Zusatz ganz plötzlich eintritt, also die Beendigung der Reduction leicht übersehen wird, so hat man sehr behutsam zuzutröpfeln, jedesmal umzuschwenken und einige Secunden zu warten. Man lässt der Probe einen schwach rothgelben Stich, der nach kurzer Zeit verschwindet, so dass dann die Flüssigkeit ganz farblos erscheint. Der Versuch muss wiederholt werden, da zuerst fast immer zu viel unterschwefels. Natron verbraucht wird. Obwohl in den seltensten Fällen bei zwei bis drei Titrirungen die Ablesungen übereinstimmen, so entsprechen die Differenzen doch nur 0,0011 Grm. Eisen, woraus sich für das angegebene Verfahren eine Maximalabweichung von 0,275 pC. berechnet.

Titirung von  
Eisenoxyd.

W. R. Nichols (1) hat die Verbindungen von Chromoxyd und Magnesia näher untersucht, welche öfter zum Uebersehen der Anwesenheit von letzterer führen, da sie bei dem gewöhnlichen Gange der qualitativen Analyse durch Ammoniak oder Schwefelammonium abgeschieden

Verbindun-  
gen von  
Chromoxyd  
und Magnesia.

(1) Sill. Am. J. [2] XLVII, 16; Zeitschr. Chem. 1869, 187.

irden und sich besonders durch  
 li- oder Natronlauge auszeichnen  
 n Chromalaun und schwefels.  
 satz von Salmiak in Wasser ge  
 n Ueberschuß von wässriger  
 r Niederschlag wurde in verdün  
 löst, die Lösung abgekühlt, mi  
 tznatronlösung versetzt und da  
 rirt (da sich beim Stehen Chrom  
 Alkalien abscheidet), dann au  
 wogen. Aus dem Filtrat w  
 löste Chromoxyd niedergeschla  
 n. Als 1 Aeq. Magnesia un  
 h. die entsprechende Menge d  
 wendet wurden, konnte keine  
 m Ammoniakniederschlag nach  
 er Chromoxyd in der überschü  
 ederschlag wurde zweimal n  
 schmelzen (einmal genügte nich  
 tion des Chromoxyds) und die  
 roms. Blei, die Magnesia als  
 enthielt 18,13 pC. MgO und 81  
 5O,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  verlangt 20,75 pC. MgC  
 wendung gleicher Aequivalente  
 z und Fällung durch Schwefelan  
 ia im ersten, Chromoxyd im z  
 romoxyd veranlaßten die voll  
 Aeq. Magnesia. Der mit Soda  
 hielt 12,66 pC. MgO, 87,34 p  
 rmel  $\text{MgO}$ ,  $2\text{Cr}_2\text{O}_3$  11,56 pC. M  
 sprechen. Als die Menge des  
 etzten Chromoxyds in einem V  
 en 1,97 Aeq. betrug, wurde in  
 des Chromoxyds, im letzteren  
 ge aufgelöst, obwohl in beiden  
 ndig in den Niederschlag über

lich zeigte sich bei Zusatz eines grossen Ueberschusses von Magnesia, daß eine der Formel  $2\text{MgO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nahe kommende Verbindung entsteht, welche 34,34 pC.  $\text{MgO}$  und 65,66 pC.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  verlangt, da in dem Niederschlage durch Natron 33,66 pC.  $\text{MgO}$  und 66,34 pC.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  gefunden wurden. Das Filtrat von der Ammoniakfällung enthielt kein Chromoxyd, wohl aber war Magnesia in demselben vorhanden. Der Natronüberschuß hatte nur eine kleine Menge Chromoxyd aufgenommen.

F. Muck (1) beobachtete, daß, während Schwefelwasserstoff kalte Lösungen von schwefels. Kobalt oder Kobaltchlorid nicht fällt, beim Einleiten desselben in heisse Lösungen sofort Schwefelkobalt gefällt wird. Die Menge des letzteren ist jedoch beschränkt, da die frei gewordene Säure weitere Fällung verhindert. Nach Zusatz einer kleinen Menge von Mangancarbonat, welches die freie Säure abstumpft, liefs sich eine kochende heisse Manganlösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in wenigen Minuten vollständig von ihrem Kobaltgehalt befreien.

Fällbarkeit  
des Kobalts  
durch Schwefelwasserstoff.

F. W. Clarke (2) gründet eine Scheidungsmethode für Kobalt und Nickel auf das Verhalten der Ferridcyanverbindung derselben zu Ammoniak. In letzterem ist der schmutzig-gelblichbraune Nickelniederschlag leicht löslich, eben so in Cyankaliumlösung, während das tief rothbraune Kobaltsalz völlig unlöslich erscheint, obwohl seine Bildung durch beide gänzlich verhindert wird. Die schwach angesäuerte Lösung von Nickel und Kobalt wird mit Salmiak versetzt, um zu veranlassen, daß der sonst leicht durch das Filter gehende Kobaltniederschlag eine dichte Beschaffenheit annimmt. Dann folgt die vollständige Ausfällung mit Ferridcyankalium und starkes Schütteln mit überschüssigem Ammoniak. Nach dem Filtriren ist das Kobalt an

Trennung  
von Kobalt  
und Nickel.

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 626; Chem. News XX, 275. — (2) Sill. Am. J. [2] XLVIII, 67; Chem. News XX, 154; Zeitschr. anal. Chem. IX, 383.

der charakteristischen Farbe des  
nen; das Nickel wird aus dem  
monium abgeschieden. Diese M  
sehr scharf (sehr kleine Spuren  
sehen werden), zeichnet sich ab  
Ausführbarkeit aus.

Trennung  
von Nickel  
und Eisen.

G. Werther (1) fällte bei  
von Pultusk Eisenoxyd und Tho  
befreite diese nach mehrmaliger  
von mit niedergeschlagenem Nicl  
nesia durch Kochen mit äusser  
Bei richtiger Verdünnung und  
Eisenoxyd und Thonerde völlig i  
wurde aus den vereinigten Filtra  
stoff abgeschieden.

Entfernung  
des Mangans  
aus Zink-  
lösungen.

A. Renard (2) erkannte,  
Mangan bei Seiner Methode de  
zu erheblichen Fehlern geben k  
Ammoniak bekanntlich leicht gel  
kalium mit dem Zink niederges  
diesem Uebelstand leicht durch  
tron zu der mit Ammoniak vers  
da beim Filtriren alles Mangan  
oxydul-Ammoniak auf dem Filt  
wendung von 1 Grm. Zink un  
wurden nach diesem Verfahren  
Titration gefunden. Derselbe (4  
bei der Titrirung des Kaliumeisen  
Kali so viel freie Salzsäure vorh  
kein Manganeisencyanür absche

(1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 454  
1042. — (2) Bull. soc. chim. [2] XI, 4  
460; Chem. News XX, 85; Zeitschr.  
1870, 224. — (3) Jahresber. f. 1868, 8  
XV, 41; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 4

d übergeführt werden würde. Er fügt daher zu je C. Flüssigkeit 30 CC. Salzsäure hinzu.

. Puscher (1) empfiehlt ein einfaches Verfahren, Nachweis von Arsenik-Kupferfarben. Lösungen von essig- und arsenigs. Kupferoxyd (Schweingrün u. s. w.) nachzuweisen. Die zu prüfenden Gegenstände werden mit einigen Tropfen Ammoniakflüssigkeit übergossen; sind Kupferfarben vorhanden, so zeigt die blaue Farbe der entstehenden Lösung an. Ueberman nun die letztere auf weißes Papier, so sondert beim Verdunsten des Ammoniaks ein schmutzig-gelber Niederschlag ab, wenn arsenige Säure in der Verbindung enthalten ist, während arsenfreie Farben einen reinen Rückstand hinterlassen. Auch der Anstrich von Spielwaaren lässt sich auf diese Weise untersuchen, Ammoniak lösend auf Sandarakharz wirkt.

. Bellamy (2) erkennt die Gegenwart von einem Billiontel Eisen oder Kupfer in Wasser an der blauen Färbung, welche ein Zusatz von alkoholischem Campecheszug hervorruft, während doppelt-kohlens. Alkalien und alkalische Erden die gelbe Farbe der Tinctur nur in ein Roth-Violett umwandeln. Ueberschuss von Hämatoveranlasst die Bildung blauer Flocken, welche leicht auf Eisen und Kupfer untersucht werden können.

. F. Schönbein (3) hatte bereits die Beobachtung gemacht, Nachweis von Kupfer. dass fast alle Kupfersalze Guajaklösungen und kohlum haltenden Stärkekleister bei Gegenwart von Blau intensiv blau färben. Von dem braunen Kupfercyanid wird diese Reaction selbst bei sehr grosser Verdünnung hervorgebracht.

Dingl. pol. J. CXCII, 325; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 503; b. Pharm. XXXI, 314; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 556; Zeitschr. Pharm. VIII, 525; Chem. News XX, 23. — (2) J. [4] X, 257; Chem. News XX, 226; Zeitschr. anal. Chem. IX, 4. Jahrb. Pharm. XXXIII, 20; Chem. Centr. 1870, 164; vgl. Liebig, Jahresber. f. 1868, 668. — (3) Jahresber. f. 1868, 865.

über f. Chem. u. s. w. für 1869.

Nachweis von  
Kupfer

E. Schär (1) findet nur Schwefelcyankupfer und Ferridcyankupfer theilen, während Ferridcyan- nicht auf Jodkalium wirkt. Ferridcyan-, Ferridcyankupfer-, Schwefelcyan- und Ferridcyan- zeigen sich geeignet, durch die Bläuung des Guajacums mit  $\frac{1}{5000}$  pC. schwacher Zusatz von etwas verdünnter Salpetersäure noch sehr deutlich blau gefärbt zu werden.

A. A. (2) empfiehlt bei dem betreffenden Gemisch etwas Salpetersäure zusetzen, schwach umzuschütteln. Das Chloroform nimmt, bei Verdünnung keine deutliche Ferridcyan- intensive blaue Färbung an.

Bestimmung  
des Kupfers.

E. Ulrici (3) fand, dass durch Schwefelwasserstoff aus Schwefelkupfer stets in einem dem später ermittelten Kupferoxyd das der Glührückstand im Kupferoxyd und Kupferoxyd war, fast genau der Formel  $\text{Cu}_2\text{S}$  entsprach. In offenen Tiegel bildete sich ein Rückstand, während im bedeckten Tiegel aus der Flamme entfernt und abgewaschen werden muss, ein Rückstand, der nach Analyse zufolge die Formel

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, 98 u. 100 aus Schweiz. Wochenschr., 9, 17 u. 25; Vierteljahrsschr. pr. anal. Chem. IX, 101 aus Polyt. Notizb. CVII, 110; Zeitschr. anal. Chem. 29; Zeitschr. Chem. 1870, 52; Chem. XX, 118.



in der Kupfergehalt vom Sulfür derselbe ist, wie der Bestimmung des Kupfers. im Oxyd, bleibt es für die Berechnung desselben gleich-  
 ltig, in welchem Mengenverhältniß die beiden Verbindungen unter einander stehen. Ein beim Fällen des Niederschlags mit diesem abgeschiedener Ueberschuss von Schwefel ist natürlich ohne Einfluss auf das Resultat. Durch eine Reihe von siebenzehn Versuchen, bei welchen Kupfer Salpetersäure gelöst und nach starkem Verdünnen mit Wasser durch Schwefelwasserstoff gefällt wurde, ergab sich, dass beim Glühen des kräftig getrockneten Niederschlags in offenen Tiegel Glührückstände erhalten werden, aus welchen sich 100,9 bis 102,6 pC. Kupfer berechnen, während die Resultate der Versuche im bedeckten Tiegel 99,8 bis 100,8 pC. entsprechen. Da die Differenzen vielleicht auf Verschiedenheiten im Gewicht der Filteraschen, welche in den Tiegel gebracht wurden, zurückzuführen sind und die Hälfte aller Versuche um höchstens 0,2 pC. von der Berechnung abwich, ist dieses vereinfachte Verfahren sehr prüfenswerth.

E. Fleischer (1) bespricht die Abscheidung des Kupfers als Schwefelmetall, als Jodür und als Schwefel-anverbindung. Er hält die Fällung des ersteren durch Erwärmen von Kupferchlorid mit unterschwefliger Natron für geeignet zur Trennung von Metallen, deren Schwefelverbindungen in schwacher Salzsäure löslich sind, betont aber den Nachtheil, der daraus erwächst, dass der Niederschlag wegen Beimengung von Schwefel nicht direct getrocknet und gewogen werden kann.

Ihm zufolge ist Zinnchlorür das einzige geeignete Reaktionsmittel für die Ueberführung von Kupferoxydsalzen in Jodür, da schweflige Säure und Eisenchlorür in hohem Grade lösend auf das letztere wirken. Zusatz von Salmiak leichtert die Abscheidung; diese wird beim Vermeiden

(1) Chem. News XIX, 206; Zeitschr. anal. Chem. IX, 255.

Bestimmung  
des Kupfers.

von Erwärmung so vollständig  
Ferrocyankalium noch durch  
bringen eines damit benetzten  
Flamme) Kupfer nachgewiesen  
wird nach dem Auswaschen  
Anwendung dasselbe durch  
von schwefels. Eisenoxyd ge-  
die Zersetzung nach der Gl



leicht vor sich und durch zu  
wird das abgeschiedene Jod  
sich keine von diesem her  
Das gebildete Eisenoxydul  
titriert, je 2 Äquivalent d  
Kupfer. Diese Methode läßt  
von Jod bei Gegenwart von

Die schon von Rivoli  
Kupfers als Sulfocyanür fñh  
das Kupferchlorid, oder schw  
von Chlorkalium oder -Natr  
senchlorid mit schweflgs. N  
reducirt und dann Schwefelcy  
Der ausgewaschene Nieders  
Natron gekocht, das entste  
und mit Hñlfe von schwefels  
cyanwasserstoff kann neben  
wenn man ersteren mit Kup  
men mit Eisenvitriol und Na  
Bei der Abscheidung von  
können Silber, Blei und Que  
den; aber das erste fällt dur  
Schwefelsäure, das dritte in  
hinreichend vollständig. Nat

(1) Jahresber. f. 1854, 786.

leichter als durch Königswasser durch Schmelzen mit 4 Th. trockener Soda, 3 Th. chlors. Kali und 2 Th. Kochsalz oxydirt. Wenn die Masse ruhig fließt, läßt man erkalten und löst dieselbe direct in Salzsäure, worauf sogleich zur Fällung nach einer der obigen Methoden geschritten werden kann. Bestimmung  
des Kupfers.

Lecoq de Boisbaudran (1) erkannte schon früher (2), daß Sein Verfahren der Abscheidung des Kupfers bei Gegenwart größerer Eisenmengen nicht anwendbar ist, weil Eisenoxydsalze metallisches Kupfer stark angreifen. Er sucht diesem Uebelstand jetzt dadurch abzuhelpen, daß Er die Mutterlauge vom gefällten Kupfer entfernt, während dasselbe durch den galvanischen Strom im Zustand starker Polarisation erhalten wird. Doch zeigt sich, daß trotzdem mit zunehmendem Eisengehalt der Lösung die Mengen des erhaltenen Kupfers fortschreitend kleiner werden. Deshalb construirt de Boisbaudran für Seinen Tiegel eine Correctionstabelle, die Ihm angiebt, wie viel Kupfer dem gefundenen für eine bestimmte Eisenmenge zuzuzählen ist. Er giebt noch an, wie Nickel, welches durch einen zu kräftigen Strom gleichfalls abgeschieden wurde, durch Einwirkung schwefelsäurehaltigen Wassers bei umgekehrter Stromsrichtung gelöst werden kann, worauf freilich abermalige Fällung des hierbei in Lösung gehenden Kupfers folgen muß.

M. Galetti (3) führt jetzt die Lösung von Kupferkies für Sein Titrirverfahren (4) so aus, daß Er denselben zuerst mit concentrirter Salpetersäure oxydirt, Salzsäure zufügt und auf die Hälfte eindampft, dann verdünnt und mit etwas mehr Ammoniak versetzt, als zum Füllen des Eisens

(1) Bull. soc. chim. [2] XI, 35; Zeitschr. anal. Chem. IX, 102. —

(2) Jahresber. f. 1867, 850. — (3) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 135; Chem. News XX, 242; Dingl. pol. J. CXCIV, 257; Zeitschr. Chem. 1870, 91; Chem. Centr. 1870, 511. — (4) Jahresber. f. 1864, 710 und 1868, 874; vgl. f. 1859, 689.

Bestimmung  
des Kupfers.

nothwendig ist. Darauf kocht Er unter 2 Essigsäure, daß die Lösung eine smarag nimmt, fügt wieder Ammoniak im Ue säuert nun mit ganz verdünnter Essig sich das basisch-essigs. Eisenoxyd abge Fällung des Kupfers mit Ferrocyankalit Man kann auch nach dem zweiten Zusa filtriren und mit verdünnter kochender L essigs. Ammoniak (20 Grm. Essigsäure n sättigt und mit 15 Grm. Essigsäure und versetzt) auswaschen. Sind Zink, Nicke handen, so muß das Kupfer erst als S abgeschieden und auf die angegebene W werden.

Bei der Analyse von Zinkerzen verl selbe Weise; die Gegenwart von Blei ist ohne Einfluß. Mangan muß durch Zi Tropfen Brom zur ammoniakalischen Löi Stehen an der Luft in Oxyduloxyd üh ehe man mit Essigsäure ansäuert.

G. C. Wittstein (1) findet die mann (2) angegebene Trennungsmetho von Kupfer auch für die Scheidung des rem anwendbar. Die mit Schwefelan Schwefelmetalle werden etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde ter Schwefelsäure erhitzt, das Schwefelku das Zink mit kohlen. Natron niedergesc

Die *Mansfeld'sche Oberberg- und* in Eisleben hatte bisher den Kupfergehal und Schieferen nach der Methode von reicheren Roh- und Spursteinen durch

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 461; VIII, 202. — (2) Jahresber. f. 1860, 659. — (3) VIII, 1; Chem. News XIX, 185, 207 u. 221; 605. — (4) Jahresber. f. 1860, 648.

Probe (Fällung mit metallischem Eisen) feststellen lassen. <sup>Bestimmung des Kupfers.</sup> Beide erfordern jedoch zu viel Zeit und Uebung, als daß sie den Anforderungen des technischen Betriebes entsprechen könnten. Die Direction setzte daher 1867 einen Preis auf die Entdeckung eines Verfahrens, welches in fünf bis sechs Stunden erledigt werden kann und innerhalb festgesetzter Grenzen liegende Resultate liefert. Von sechszehn zur Concurrrenz eingesandten und der Prüfung unterworfenen Methoden wurde nur die von Steinbeck angegebene prämiirt, als allen Bedingungen entsprechend, eine zweite, von C. Luckow herrührend, aber wegen ihrer Einfachheit, Billigkeit und Eleganz ebenfalls honorirt.

Steinbeck übergießt 5 Grm. gepulverten Schiefer direct mit 40 bis 50 CC. roher Salzsäure von 1,16 sp. Gew., läßt die freiwerdende Kohlensäure entweichen und fügt zu allen bituminösen Erzen 6 CC. einer Mischung von gleichen Raumtheilen Wasser und reiner Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht, zu bitumenfreien oder vorher gebrannten aber nur 1 CC. derselben hinzu. Nach halbstündiger Digestion wird 10 bis 15 Minuten lebhaft gekocht, wodurch alles Kupfer sammt den übrigen Metallen in Lösung geht (der Rückstand enthält von ersterem nach zahlreichen Untersuchungen höchstens 0,03 pC.) und alle Salpetersäure und die niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs entweichen. Die Lösung wird in ein Becherglas filtrirt, in welchem sich auf einem Platinblechstreifen ein möglichst bleifreies Zinkstäbchen von etwa 8 Grm. Gewicht befindet. Nach  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Stunden ist alles Kupfer gefällt; das überschüssige Zink wird entfernt und der Metallschlamm durch Decantiren mit Brunnenwasser ausgewaschen. Derselbe wird nun, je nach seiner Quantität, mit 8 oder 16 CC. der erwähnten Salpetersäuremischung übergossen und in gelinder Wärme gelöst, die Lösung nach dem Erkalten mit 10 CC. einer Mischung von 2 Volumen Wasser und 1 Vol. Ammoniak von 0,93 spec. Gewicht versetzt (waren 16 CC. Salpetersäure verwendet, so wird vorher die Flüssigkeit

Bestimmung  
des Kupfers.

auf 100 CC. verdünnt und mit Hilfe einer P  
Darauf erfolgt unmittelbar die Titrirung d  
einer Cyankaliumlösung (1), von welcher 1 C  
Kupfer anzeigt. Da 5 Grm. Substanz angew  
entspricht also 1 CC. 0,1 pC. Kupfer. Di  
des Versuchs ist an dem vollständigen Ver  
blauen Farbe zu erkennen. Die Veränderu  
flüssigkeit kommt bei deren starkem Verbr  
Betracht; häufiger, wie allwöchentlich, ist ih  
zu controliren, da die Aenderung selbst in 1  
bemerkt wird. Nach diesem Verfahren  
Stunden die Ausführung von sechs Proben ohn

Steinbeck überzeugte sich durch b  
suche, wegen deren wir auf die Abhandl  
müssen, daß die Schwankungen im Gehalt  
den Flüssigkeit an salpeters. Ammoniak, frei  
Blei und Zink bei genauer Einhaltung der g  
schrift das Endresultat höchstens um 0,05 p  
vermögen (2). Größere Schwankungen erge  
Ausführung der Titrirungen bei höherer Tei  
halb die ammoniakalische Kupferlösung vorl  
abgekühlt werden muß.

O. Luckow's Methode ging aus de  
schon früher von Ihm veröffentlichter Versu  
Er fand, daß selbst verhältnißmäßig schwac  
Ströme im Stande sind, das Kupfer in schö  
Form vollständig aus Lösungen abzuscheiden  
an freier Salpetersäure nicht über 0,1 Grm. i  
trägt. (Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht  
Grm. im Cubikcentimeter.) Aus der sauren L

(1) Vgl. Parkes, Mining Journal 1851, sowie  
resber. f. 1860, 657. — (2) F. Field erinnert daran,  
Fehler, und zwar zu geringer Gebrauch von Cyankaliu  
wesenheit von Mangan verursacht wird, Chem. N  
Zeitschr. anal. Chem. VIII, 465. — (3) Jahresber. f. 1

durch den galvanischen Strom nicht ausgefällt: Zink, Eisen, <sup>Bestimmung des Kupfers.</sup> Nickel, Kobalt, Chrom, Erd-, alkalische Erd- und Alkalimetalle. Dagegen scheiden sich am positiven Pol Blei und Mangan vollständig, Silber nur theilweise als Superoxyde aus; leicht oxydirbare Substanzen, organische und unorganische, z. B. Eisenoxydul, verzögern die Fällung derselben. Am negativen Pol setzen sich Quecksilber, Silber, Kupfer und Wismuth in regulinischer Form ab, und zwar zuerst das Quecksilber, welches später mit Kupfer Amalgam bildet. Aus Arsensäure und Antimonsäure werden erst längere Zeit nach der Ausfällung des Kupfers Arsen und Antimon abgeschieden.

Luckow röstet den gepulverten Kupferschiefer auf einem eisernen Tiegeldeckel (oder in kleinen Porcellantiegeln) sechs bis sieben Minuten lang unter Umrühren. Durch Versuche fand sich, daß 2 Grm. das geeignetste Quantum sind. Das Röstproduct wird mit Hülfe eines Kartenblattes in ein kleines Becherglas gebracht, mit 2 bis 3 CC. Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht von den Wänden desselben abgespritzt und mit 10 bis 15 Tropfen concentrirter Schwefelsäure versetzt. Auf einem Sandbade wird nun allmähig erhitzt, zuletzt so stark, daß alle Schwefelsäure verdampft. Ein durchbohrtes Uhrglas (oder ein Trichter mit weiter Oeffnung) schützt vor Verspritzen, Zusatz von 10 bis 20 Tropfen Salzsäure beschleunigt das Eindampfen; jedoch sind 1 bis 1½ Stunden erforderlich. Nach dem Erkalten wird das Uhrglas (oder der Trichter) mit auf das sechsfache Volumen verdünnter Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht abgespritzt und das Becherglas mit dieser bis zur Hälfte gefüllt. Jetzt folgt nach Zusatz einiger Tropfen concentrirter Weinsäurelösung die Ausfällung des Kupfers. Ein Platindrath von ½ Linie Dicke und 7½ Zoll Länge, welcher zu ⅔ in eine flache, uhrfederartige Spirale zusammengerollt ist, dient als positiver Pol. Sollte die Flüssigkeit über dem Eindampfrückstande stark getrübt sein, so fügt man 1 bis 2 CC. von einer

Bestimmung  
des Kupfers.

concentrirten Lösung von salpeters. Bar durch Auf- und Abbewegen der Drahtsp derförmiges Platinblech von  $2\frac{1}{2}$  Zoll Längs Breite wird zu etwa  $\frac{3}{4}$  seiner Höhe in stehen nur noch schwach getrübt Säure ihr Rand  $1\frac{1}{2}$  Linien von der Spirale entfernt mit dem Kupferpole der Batterie verbunden führung des Stroms läßt sich die Beendigung abscheidung leicht daran erkennen, daß satz von verdünnter Salpetersäure tie Cylinder an seinen noch blanken S bleibt, was bei genügender Stärke d acht Stunden immer der Fall ist. Die des Platinblechs giebt nach dem vor O geschehenden Waschen mit Wasser, Alkohol und Trocknen die Menge des vorh Noch sei bemerkt, daß sich eine Batterie bei diesen Versuchen vollständig bewährt genügten während mehrerer Monate der Strom in ausreichender Stärke zu unterhalten in 30 Minuten 16 bis 25 CC. Knallgas zu reichere Erze und Spursteine (mit überzeugte sich (bei Anwendung von je 2 Grammigkeit, den Strom so zu verstärken, daß 50 bis 75 CC. Knallgas liefert. Das S ganz verdünnter Salzsäure entfernt, die 200 CC. vermehrt werden und das Abwas im Fällungsbecherglase mittelst Verdrängung lauge durch fließendes Wasser geschehen

Bestimmung  
von Spuren  
anderer Metalle  
neben Blei.

R. Fresenius (1) hat Methoden gemengestellt, welche zur Bestimmung sehr von anderen Metallen in Weichblei oder dienen. Die bei der Verwendung des l

(1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 148; Zeitschr.



stellung von Krystallglas, Bleiweiß u. s. w. in Betracht kommenden Spuren sind besonders die von Kupfer und Eisen, außerdem finden sich aber Silber, Wismuth, Cadmium, Zink, Nickel, Kobalt, Mangan, Antimon und Arsen.

Bestimmung  
von Spuren  
anderer Me-  
talle neben  
Blei.

Zuerst wurden Versuche mit einer Eisenlösung angestellt, welche in 1 CC. 0,00025912 Grm. Eisen enthielt. Bei Anwendung von zwischen 6,5 und 15,5 CC. liegenden Mengen derselben ergaben sich bei zwei Titirungen mit übermangans. Kali 0,000032 und 0,000064 Grm. mehr, mit Zinnchlortür (1) einmal 0,000190 Grm. weniger, einmal 0,000048 Grm. mehr, mit Jodkalium und unterschweflgs. Natron (2) 0,000626 Grm. und 0,000355 Grm. mehr, bei Fällung mit Ammoniak und Wägung einmal 0,000286 Grm. mehr, einmal 0,000138 Grm. weniger Eisen, als der Berechnung entspricht. Die erste Bestimmung durch Titirung wurde immer nach Fällung des Eisens mit Ammoniak und Wiederauflösung, die zweite direct ausgeführt. Hiernach übertreffen die maßanalytischen Methoden mit übermangans. Kali und Zinnchlortür die gewichtsanalytische an Genauigkeit.

Salpeters. Kupferoxyd, 1 CC. Lösung 0,0002672 Grm. Kupfer entsprechend, gab bei Anwendung von 8 CC. und Fällung durch Schwefelwasserstoff und Glühen des Schwefelmetalls in Wasserstoff 0,000301 Grm. zu wenig, bei Wägung des durch Kali abgeschiedenen Oxyds aus 7,5 CC. 0,000247 Grm., aus 12 CC. 0,000092 Grm. zu wenig, bei Titirung mit Jodkalium (3) 0,000026 und 0,000067 Grm. Kupfer zu viel. Letztere Methode ist also für die Ermittlung kleiner Kupfermengen besonders geeignet.

Zink, in einer Lösung von 0,000257 Grm. in 1 CC., wurde aus je 7 bis 15 CC. durch Fällung mit kohlens. Natron und Glühen des Niederschlags mit und ohne

(1) Jahresber. f. 1861, 860. — (2) Jahresber. f. 1865, 718. —  
(3) Jahresber. f. 1854, 737.

Bestimmung  
von Spuren  
anderer Me-  
talle neben  
Blei.

Zugabe von salpeters. Ammoniak, nach dem Glühen mit Schwefel im ferner durch Titrirung mit Ferridcy leon (1) bestimmt. Das erste Verfal 0,000882 Grm. zu wenig, mit Verv Ammoniak einmal 0,000183 Grm. zu Grm. zu wenig, das zweite 0,00000 (bei trübem Filtriren) zu wenig Zi Titirmethode berechnen sich 0,0000 zu viel, nach der zweiten einmal ( einmal 0,000068 Grm. zu wenig. A Ueberlegenheit der maßanalytischen gewichtsanalytische.

Eine Lösung von 0,2509 Grm. und Salpetersäure wurde auf 1 Li Versuchen je 6 bis 15 CC. abgemess fürs und Trocknen bei 100° gab e 0,000722 und 0,000271 Grm., Erhit lensäurestrom von 0,000289 und 0,0 Titrirung mit Jod (2) berechnen sich Grm. zu viel, mit Chromsäure und E und 0,000014 Grm. zu viel Antimon. Untersuchungen wurde Fresenius stützt.

Aus den gemachten Erfahrungen dafs bei Bestimmung von nur wen genden Metallmengen gute maßanaly ler von 0,00005 bis 0,0002 Grm., g thoden, welche ein Glühen der Ni Fehler von 0,0002 bis 0,0003 Grm. Sammeln derselben auf getrockneten tern nöthig machen, von 0,0003 bis

(1) Fresenius, Anl. zur quant. Anal.,  
(2) Ebendaa. 298. — (3) Jahresber. f. 1863,

Zur Analyse des Bleies wendet Fresenius zwei Portionen von 200 Grm. mit einem Messer blank geschabter Stückchen an und löst diese in verdünnter Salpetersäure. Nur bei antimonreicherem Blei bildet sich ein Niederschlag, der am Besten abfiltrirt und mit den später zu behandelnden Antimonfällungen vereinigt wird. Die Lösung der einen Portion wird auf 1500 CC. verdünnt und mit 1 CC. Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht, welche man vorher mit etwa 50 CC. Wasser verdünnt hat, versetzt. Diese Quantität ist zu gering, um Chlorblei fällen zu können; das etwa vorhandene Silber setzt sich bei zwei- bis dreitägigem Stehen als Chlorsilber ab und wird nach dem Abheben der Flüssigkeit abfiltrirt, ausgewaschen und als Metall gewogen. Die Lösung der zweiten Portion wird in einem 2 Liter fassenden Kolben mit annähernd 115 Grm. reiner concentrirter Schwefelsäure versetzt und bis zur Marke mit Wasser verdünnt. Sobald sich die über dem entstehenden Niederschlage befindliche Flüssigkeit geklärt hat, werden von ihr 1750 CC. abgemessen und verdampft, bis reichliche Schwefelsäuredämpfe auftreten. Nach dem Erkalten fügt man 60 CC. Wasser hinzu und filtrirt vom ausgeschiedenen schwefels. Blei. Dieses muß nach dem Lösen in Salzsäure, Fällen mit Schwefelwasserstoff und Behandeln mit Schwefelkalium durch Ansäuern des Auszugs mit Salzsäure auf Antimon geprüft werden. In die eben erhaltene schwefels. Lösung wird nach dem Verdünnen unter Erwärmen Schwefelwasserstoff eingeleitet und der entstehende Niederschlag nach zwölfstündigem Stehen in gelinder Wärme filtrirt. Ein Auszug desselben mit Schwefelkalium wird angesäuert und das Schwefelantimon und Arsen mit dem vorher erhaltenen vereinigt. Den ungelöst gebliebenen Niederschlag behandelt man mit verdünnter Salpetersäure, verdampft die Lösung unter Zusatz von Schwefelsäure, filtrirt vom abgeschiedenen Bleisulfat, neutralisirt mit Kali und versetzt mit kohlens. Natron und etwas Cyankalium. Bei gelindem Erwärmen fällt Wismuth-

Bestimmung  
von Spuren  
anderer Me-  
talle neben  
Blei.

Bestimmung  
von Spuren  
anderer Me-  
talle neben  
Blei.

oxyd, das nach dem Auswaschen nochmaliger Fällung mit kohl. Die Cyankalium enthaltende 1 Tropfen Schwefelkalium auf 8 ein Niederschlag, so ist derselbe mit Salzsäure das Silber und Filtrats mit kohlens. Natron von beiden befreite Lösung Verdampfen von Blausäure zu wasserstoff zur Fällung des Kupfers wird gewogen und die Bestimmung (gering) durch Titrirung mit nach vorausgegangener Lösung pfung mit Schwefelsäure.

Die Niederschläge von werden nach dem Auswaschen mit kohlens. Natron behandelt, dann oxydirt, mit kohlens. Natron getrocknet und geschmolzen. Zerreiben mit Wasser wäscht Wasser und Alkohol aus, und hitzt mit verdünnter Schwefelsäure, worauf befeuchtet wird. Der Niederschlag mit kohlens. Ammoniak ausgezogen und nach Einleiten von etwa 100 ccm kohlens. Ammoniak haltene, bei 100° getrocknet. Zur Controle kann die oben beschriebene Titrirung mit Chromsäure und der Niederschlag mit Hülfe Salzsäure aufgelöst ist. Dann wie der von kohlens. Ammoniak getrocknet, ist in Salzsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff der Niederschlag zu trocknen. Controle

Das Filtrat vom Schwefelkupfer wird nach dem Concentriren mit Ammoniak eben alkalisch gemacht, mit Schwefelammonium versetzt und vor Luftzutritt geschützt 24 Stunden hingestellt. Zur Gewinnung der letzten Spuren Nickel verdampft man nach dem Filtriren die Lösung unter Zusatz von etwas Essigsäure. Der Schwefelammoniumniederschlag ist mit einer kleinen Menge Mischung von 6 Th. Schwefelwasserstoffwasser und 1 Th. Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht mehrmals zu behandeln, um Zink und Eisen zu lösen. Schwefelnickel und Kobalt löst man nach dem Einäschern der Filter in Königswasser, verdampft dasselbe, giebt Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction zu und filtrirt nach Zusatz von etwas kohlenst. Ammoniak. Das Filtrat wird mit Kalilauge in einer Platinschale gekocht, bis kein Ammoniak mehr entweicht; das abgeschiedene Nickeloxydul ist nach dem Wägen mit dem Löthrohr auf Kobalt zu untersuchen. Die Lösung von Zink und Eisen wird mit Salpetersäure oxydirt, letzteres mit Ammoniak niedergeschlagen, wieder gelöst, nochmals gefällt und gewogen. Zur Controle kann man das geglühte Oxyd mit saurem schwefels. Kali schmelzen, mit Zink reduciren und mit Chamäleon titriren. Das Zink ist mit Schwefelammonium zu fällen, mit verdünnter Essigsäure von etwa vorhandenem Mangan zu trennen, dann zu wägen und die Bestimmung durch eine der erwähnten massanalytischen Methoden zu controliren. Aus der essigs. Lösung fällt man, nach dem Eindampfen, das Mangan mit Kalilauge.

Bestimmung  
von Spuren  
anderer Me-  
talle neben  
Blei.

Bei der Berechnung ist in Betracht zu ziehen, welchen Raum das schwefels. Blei im Mefsgefäß einnahm. Durch wiederholte Versuche fand Fresenius, daß derselbe für 200 Grm. Blei dem von 45 Grm. Wasser bei 16° erfüllten gleichkommt. Die in 1750 CC. Lösung ermittelten Metallmengen sind also auf das 200 Grm. Blei entsprechende Lösungsquantum von 1955 CC. zu beziehen, oder, wie

man zur Vereinfachung annehmen  
Anwendung genommenes Blei.

Reaction auf  
Thallium.

H. C. Sorby (1) theilt  
Thalliums beim Schmelzen mit  
Perle geben, die sich jedoch  
wenn sie längere Zeit einer we  
Temperatur ausgesetzt wird.  
gebildete Oxyd und die Perle  
lung kleiner Sauerstoffblasen.

Wirkung von  
Zinnchlorid  
und schwefli-  
ger Säure.

N. Fedorow (2) giebt an  
durch Einwirkung von schwe  
je nach der Menge der letzter  
Wasserbildung übergeht, in S  
gung des Schwefels der Säure  
talle veranlasst. Gemenge vo  
timon, Platinchlorid, arseniger  
muthsalzen scheiden beim Ein  
Schwefelverbindungen dieser  
Zinn als Chlorid in Lösung ble  
fels. Cadmium zu Zinnchlor  
Schwefelzinn; Bleizucker veran  
Säure bald Zinnsulfür, bald ein  
und Chlorblei bestehenden Nie

Aufbewah-  
rung von  
Zinnchlorid  
und Schwefel-  
wasserstoff.

F. Mohr (3) bewahrt tit  
sie gegen die Einwirkung des  
zu schützen, unter einer Sch  
meter Höhe auf. Die Lösun  
einer am Boden mit Tubulus  
flasche. Er empfiehlt, auch  
stoffwasser, Lösungen von

(1) Chem. News XIX, 309; E  
337; Zeitschr. anal. Chem. IX, 100.  
(2) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 113  
Chem. News XX, 167; Zeitschr. Che

und Natron, sowie Barytwasser auf diese Weise aufzuheben.

D. Forbes (1) hebt die Nothwendigkeit hervor, bei der Analyse von Silicaten die Titansäure nicht nur bei der unlöslich gemachten Kieselsäure, sondern auch in der von dieser abfiltrirten Lösung zu suchen. Er fand bei der Analyse eines Thones, daß nur 60 pC. der vorhandenen Titansäure mit der Kieselsäure abgeschieden wurden, und giebt deshalb folgende Methode zur Bestimmung ihrer Gesamtmenge an. Der durch Ammoniak gefällte Niederschlag von Thonerde, Eisenoxyd und Titansäure wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst, durch Zusatz von Aetznatron der größte Theil des Säureüberschusses neutralisirt und nach starkem Verdünnen alle Titansäure durch Kochen abgeschieden. Einige Tropfen Salpetersäure sollen verhindern, daß mehr als eine Spur von Eisenoxyd mit niedergerissen wird. Aus der Kieselsäure wird die beigemengte Titansäure durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure ausgezogen, welche nach dem Abkühlen durch rasches Eingießen in kaltes Wasser verdünnt und dann filtrirt werden muß. Theilweises Sättigen der Säure erwies sich als sicherste Maßregel zur vollständigen Abscheidung der Titansäure in der Siedehitze. Natürlich ist die erhaltene Menge derselben von dem Gewicht der Substanzen, von welchen sie getrennt wurde, in Abzug zu bringen. Um diese doppelte Correction zu umgehen, rührt Forbes das äußerst feine Pulver von Gesteinen, Thon u. s. w. mit concentrirter Schwefelsäure zu einem dünnen Brei an, und erhitzt einige Stunden lang so gelinde, daß nur schwache Dämpfe von Schwefelsäure entweichen. Er

Bestimmung  
von Titan-  
säure.

(1) Chem. News XIX, 3; Zeitschr. Chem. 1869, 222; Dingl. pol. J. CXCH, 116; Zeitschr. anal. Chem. IX, 387; Bull. soc. chim. [2] XII, 253.

Bestimmung  
von Titan-  
säure.

glaubt hierdurch alle Titanen zu können. Der bei p ungelöst bleibende Theil Filtriren auf gewöhnliche behandelt werden. Die L nahezu neutralisirt und wurde, während des Koc Das Filtrat muß natürlich dem von der Kieselsäure schiedene Titansäure gew glüht man dieselbe unter kohlen. Ammoniaks. Sie eine hellgelbe Farbe; so ist eine nochmalige Fä saurem schwefels. Natron Verfahren direct bei der wendung zu bringen, hält wenn bloß Spuren von K handen sind, da sonst c Verbindungen verunreinig

Auch in Gufs- und Sc wegs ausschließlich in d enthalten. Neutralisirt ma moniak und giebt von lets zu, so erhält man einen oxyd alle in der Flüssig und Titansäure enthält. mit verdünnter Schwefels Kochen der verdünnten L eisen von Gullaxrud in des in Säuren unlöslichen pC. Titansäure, während 0,056 pC. im löslichen The von Krageroe enthielt 0, im letzteren.



G. Streit und B. Franz (1) wendeten zur Abschei-  
 ung der Titansäure aus einer Mischung derselben mit Trennung der  
 Titansäure  
 von Zirkon-  
 erde. Zirkonerde das oben (2) für die Darstellung der ersteren  
 angegebene Verfahren an. Sie gaben zu einer schwefels.  
 Lösung von 0,613 Grm. Zirkonerde, 4,23 Grm. Titansäure,  
 1,188 Grm. Eisenoxydul und 0,062 Grm. Eisenoxyd das  
 gleiche Volumen Essigsäure von 1,038 spec. Gewicht und  
 kochten. Dadurch fielen 4,212 Grm. reiner Titansäure aus,  
 während aus dem Filtrat durch Ammoniak ein Niederschlag  
 erhalten wurde, der gegläht 0,896 Grm. wog. Zieht man  
 von diesem das vorhandene Eisenoxyd, 0,271 Grm. ab, so  
 bleiben für Zirkonerde 0,625 Grm. Der Fehler beträgt  
 also für die Titansäure etwas über 0,1 pC., für die Zirkon-  
 erde 1,59 pC., wogegen bei Pisani's (3) Methode Fehler  
 von 5 pC., bei der von R. Hermann (4) aber solche bis  
 zu 16 pC. vorkommen, die durch eine sehr fragliche Rech-  
 nung ausgeglichen werden müssen. Besonders ist hervor-  
 zuheben, daß nur aus schwefels. Lösungen alle Titansäure  
 durch Kochen ausfällt.

J. Attfield (5) fällte Antimon aus Zinn enthaltender Trennung von  
 Antimon und  
 Zinn. Lösung durch metallisches Eisen nach Tookey's (6) Me-  
 thode und fand, daß die Menge des erhaltenen Antimons  
 jedesmal zu gering ausfiel, wenn die Luft oxydirend auf  
 das bei der Entfernung des überschüssigen Eisens ent-  
 stehende Oxydulsalz einwirkte. Ein Versuch ergab, daß  
 Eisenchlorid in der That metallisches Antimon auflöst. Dar-  
 aus geht hervor, daß während der Antimonbestimmungen  
 die Luft so lange ausgeschlossen werden muß, bis alles  
 Eisensalz entfernt ist, was im Allgemeinen durch Zusatz  
 ausgekochten heißen Wassers unmittelbar nach dem Lösen

(1) J. pr. Chem. CVIII, 75; Zeitschr. anal. Chem. IX, 888. —  
 (2) Jahresber. f. 1869, 288. — (3) Jahresber. f. 1864, 705. — (4) Jah-  
 resber. f. 1865, 897; f. 1866, 797. — (5) Pharm. J. Trans. [2] X, 512;  
 Zeitschr. anal. Chem. IX, 107. — (6) Jahresber. f. 1862, 600.

des Eisens und rasche Decantation, be-  
aber durch Anwendung einer Kohle-  
reicht werden kann.

Bestimmung  
des Urans.

Cl. Winkler (1) empfiehlt die  
gegebene Uranprobe als durch Kürze  
bei für die Technik vollkommen gen-  
gezeichnet. Nur starker Kupfergehalt  
etwas zu hohe Resultate. Zur Berech-  
an, daß 100 Th. Uranoxyd-Natron-  
oxydul entsprechen. Diese Zahl muß  
gefunden sein, da die theoretische M-  
oxydul  $\text{Ur}_2\text{O}_4 = 88,52$ , für  $\text{Ur}_4\text{O}_8 =$

Trennung des  
Urans von  
Phosphor-  
säure.

E. Reichardt (3) giebt zwei M-  
scheidung des Uranoxyds aus seiner P-  
phorsäure. Die erste, für quantitative T-  
beruht darauf, daß Eisenoxyd aus essig-  
Verdünnung in der Siedehitze in V-  
phorsäure niederschlägt, während alles  
Das phosphor. Uranoxyd wird in Sal-  
aufgelöst, mit einem Ueberschuß von  
(bis eine Probe beim Fällen mit kohle-  
moniak einen bräunlich gefärbten Ni-  
nach Essigsäurezusatz verdünnt und

Nach dem zweiten, einfacheren  
fahren wird die ebenfalls mit übers-  
versetzte Lösung mit einem Uebermaß  
Wegen der in Menge auftretenden fre-  
sich das Uranoxyd leicht und vollstän-  
Verdünnen und Filtriren aus der mit-  
ten, durch Kochen von Kohlensäure  
Lösung durch Ammoniak auszufällen.

(1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 387; Cl.  
(2) Jahresber. f. 1866, 809. — (3) Zeitschr.  
Chem. News XX, 167; Sill. Am. J. [2] 1  
1870, 92.

h ö n n (1) fand, daß Molybdänsäure oder deren Nachweis von Molybdän- säure. durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure eine ; blau gefärbte Masse geben. Verdampft man die Säure, so wird der Rückstand durch Oxydation neue Säure ruft die Färbung wieder hervor, wenn nach kurzem Erwärmen von der Flamme entfernt vollständig erhalten läßt. Bei größeren Mengen ins. Verbindungen tritt die Blaufärbung in der durch Zusatz von wenig Alkohol oder Zucker zur rirten Schwefelsäure ein.

M u c k (2) stellt zur Wiedergewinnung der Molyb- Trennung der Molybdän- säure von Phosphor- säure. e aus dem Filtrat von Phosphorsäurefällungen zu- reines phosphormolybdäns. Ammoniak dar, indem sauren und ammoniakalischen Flüssigkeiten, welche phosphorsäurebestimmungen erhalten werden, vereinigt t phosphors. Natron niederschlägt. Ist die vorhan- lenge der Molybdänsäure annähernd bekannt, so an, zur Vermeidung des durch überschüssiges s entstehenden Verlustes, auf 30 Th. derselben etwa Phosphorsäure hinzu. Der gut abgesetzte Nieder- wird einigemal mit Wasser gewaschen, bis die endende Flüssigkeit sich milchig trübt, dann getrock- l gewogen. Auf 100 Th. desselben werden nun . Ammoniak, 1350 Th. Salpetersäure und 2 bis 3 ie Magnesia abgewogen. Letztere löst man in der lichen Menge der Säure, den gelben Niederschlag geringst möglichen vom Ammoniak, vereinigt beide en und filtrirt nach hinreichendem Stehen die phos- Ammoniak-Magnesia ab. Diese wird mit dem Rest gewogenen Ammoniaks ausgewaschen, das Filtrat lauprtmenge der Salpetersäure gegossen und nach

einiger Zeit der sich abscheid  
schlag durch Filtration entfernen  
enthält etwas mehr als 5 pC.  
phosphormolybdäns. Ammonia  
handen sind.

Wachse von  
Quecksilber-  
Boden.

P. Scivoletto (1) beg  
Gewebe auf anhängende Que  
dieselben zerfasert, die zu ei  
den in ein langes Probirrohr  
Tage der Einwirkung von C  
stopfen verschlossenen Flasche)  
das Chlor durch einen Luft  
weiße Dämpfe zeigen und die  
bekommen. Hierauf wird der  
handelt und die Lösung unter  
Ein Theil des Zurückbleiben  
Schwefelwasserstoff, ein ander  
worfen, der Rest in wenig Wa  
blanken Kupferspirale in Ber  
letztere geschwärzt, so wird  
und Joddämpfen ausgesetzt. A  
quecksilber und dasselbe zeigt  
als rother Rückstand.

Analyse von  
Gold- und  
Platinsalzen.

C. Scheibler (2) löst od  
Platinsalze organischer Basen  
förmiges Magnesium hinzu. U  
scheidet sich das Gold oder  
stande aus, nur bei schwerli  
Erwärmen oder Zusatz einer  
dem Decantiren und Filtriren

(1) N. Rep. Pharm. XVIII, 285;

(2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869  
Zeitschr. anal. Chem. IX, 273; C  
chim. [3] XIII, 48.

organischen Substanz, welche erhalten bleibt, etwa vorhandenes Chlor bestimmen. Die Metalle müssen mit salzsäurehaltigem Wasser von überschüssigem Magnesium und Magnesiahydrat befreit werden, ehe man dieselben vollständig auf das Filter bringt. Die durch Glühen und Wägen erhaltenen Resultate sind genauer, wie die durch directes Glühen oder vorhergehendes Fällern der Schwefelmetalle erlangten, da weder durch Schäumen oder Spritzen Verlust eintritt, noch unverbrannte Kohle zurückbleiben kann.

Analyse von  
Gold- und  
Platinsalzen.

Auch R. Böttger (1) empfiehlt Magnesium, und zwar in Pulverform, als Reductionsmittel für Metallsalze, besonders für Chlorverbindungen. Ausser Platin und Gold hat Derselbe auch Zink aus dem Chloride in metallischem Zustande gefällt.

F. Schulze (2) schlägt vor, den Gehalt natürlichen Wassers an organischer Substanz durch Verbrennung des Abdampfungsrückstandes zu ermitteln. Jedoch gesteht Er zu, dass hierfür eine Einigung über die in derselben anzunehmenden Kohlenstoffprocente, etwa 50, erforderlich ist. Zur Bestimmung wird 1 Liter Wasser mit einem zur Uebersättigung der kohlens. Salze ausreichenden Quantum Schwefelsäure versetzt, auf ein kleines Volumen verdampft und dann im Glühschiffchen zur Trockne gebracht. Nach Zugabe einer Menge Bleioxyd, welche grösser ist, als für die Bindung der Schwefelsäure erforderlich, wird das Schiffchen in das hintere Ende eines wie gewöhnlich hergerichteten Verbrennungsrohrs geschoben. Die Verbrennung

Erkennung  
und Bestim-  
mung orga-  
nischer  
Substanzen.

(1) Jahresber. d. phys. Vereins zu Frankfurt a. M. 1868 u. 1869, 87. — (2) Aus landwirthschaftl. Versuchsstation X, 516 in Zeitschr. anal. Chem. VIII, 494.

Erkennung  
und Bestim-  
mung organi-  
scher Sub-  
stanzen.

geschieht in einem sehr langsamen Strom von Sauerstoff und die Producte werden durch zwei Varrentrapp-Will'sche Apparate geleitet, welche Barytwasser von bekanntem Gehalt enthalten. Die Menge der entstandenen Kohlensäure wird schliesslich durch Titriren des ungebunden gebliebenen Baryts mit Oxalsäure in einer Flasche festgestellt, aus welcher die Kohlensäure der Luft durch einen am Stopfen hängenden mit Kalilauge befeuchteten Faden entfernt war. Eine Anzahl mit wenigen Centigrammen Oxalsäure und Rohrzucker gemachter Versuche gab sehr genaue Resultate. Schulze (1) glaubt deshalb, dies Verfahren auch zur Ausmittlung des Alkoholgehalts gewisser Flüssigkeiten gebrauchen zu können. Z. B. sollen in das Schiffchen etwa 0,5 Grm. Bier und die zur Bindung der Kohlensäure desselben nöthige Kalkmenge eingetragen werden und dann die Verbrennung des durch gelindes Erwärmen abdunstenden Weingeists erfolgen.

R. A. Smith (2) theilt in einer sehr ausführlichen Arbeit über die Aufsuchung organischer Substanz in Wasser diese letztere in verschiedene Klassen ein. Er unterscheidet 1) faulende; 2) leicht zersetzbare, wahrscheinlich faul werdende; 3) langsam zersetzbare; 4) frische organische; 5) alte organische; 6) vegetabilisch organische und 7) thierisch organische Substanz. 1) erkennt Er an der Entwicklung von Gasen, welche augenblicklich übermangans. Kali entfärben; 2) an der in ein bis zwei Minuten erfolgenden Zersetzung desselben Salzes; 3) aus dem Glühverlust des Abdampfungsrückstandes (mit Berücksichtigung der vorhandenen Carbonate); 4) wird geschätzt aus der Menge der im Wasser gegenwärtigen salpetrigen Säure; 5) aus derjenigen der Salpetersäure. Auf 6) wird aus der Abwesenheit von 7) geschlossen und letztere als vorhanden

(1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 513. — (2) Chem. News XIX, 278, 304; XX, 26, 112.

angesehen, wenn sich ein ungewöhnlich hoher Gehalt an Kochsalz, natürlich mit Berücksichtigung anderer Quellen desselben, (meistens zugleich mit Salpetersäure), fand. Smith legt keinen Werth auf die Ermittlung des Ammoniakgehalts, da Er fand, daß derselbe, besonders in fließendem Wasser, durch Verdunstung sehr rasch vermindert wird. Um so wichtiger erscheint Ihm die Schätzung der leicht zersetzbaren Substanz, da in dieser mit Wahrscheinlichkeit der Sitz aller Gefahren, mit Sicherheit der aller Unannehmlichkeiten, welche in dem Gebrauch unreinen Wassers liegen, zu suchen ist. Er prüft deshalb 1000 Grm. Wasser mit einer Chamäleonlösung, welche 2 Grm. im Liter enthält, und notirt nur die Mengen derselben, welche in ein bis zwei Minuten zersetzt werden. Er berechnet die dem verbrauchten Chamäleon entsprechende Sauerstoffmenge, da dieses Quantum das für die Reinigung des Wassers erforderliche repräsentirt. Natürlich sind Correctionen für vorhandene salpetrige Säure anzubringen und diese wird deshalb durch ein colorimetrisches Verfahren mit Jodkaliumstärke bestimmt.

Erkennung  
und Bestimmung  
organischer  
Substanzen.

Bezüglich der Schlüsse, welche auf die analytischen Resultate basirt werden, und der Besprechung der Arbeiten von Woods (1), Miller (2), Frankland (3) und Wanklyn (4) müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

C. F. Schönbein (5) fand, daß Wasserstoffsuper-  
oxyd durch alle noch wirksamen Fermente zerstört wird  
und dadurch ein Mittel bietet, die fermentartige Beschaffenheit organischer Materien zu erkennen. Er stellt das

Nachweis von  
fermentartigen  
Substanzen.

(1) Jahresber. f. 1863, 701. — (2) Jahresber. f. 1865, 694. —  
(3) Jahresber. f. 1866, 761, 997; f. 1868, 839. — (4) Jahresber. f.  
1867, 827; f. 1868, 295. — (5) Aus Verhandl. d. naturforsch. Ges. zu  
Basel in J. pr. Chem. CVI, 257; N. Rep. Pharm. XVIII, 28; Zeitschr.  
Chem. 1869, 533; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 81; Dingl. pol. J.  
CXCI, 499.

Nachweis von  
fermentarti-  
gen Substan-  
zen.

zu den Versuchen dienliche Wasser  
indem Er in einer Luft enthaltenden Hal  
destillirtes Wasser mit der gleichen 1  
Zinkspähne eine Minute lang lebhaft  
filtrirt. Noch nach wochenlangem 1  
durchgelaufene Flüssigkeit einen gleiche  
tinctur von 1 pC. Harzgehalt, oder  
Tropfen Eisenvitriollösung auch den Jod  
Mitwirkung des Malzauszugs (1) tief zu  
nun zu dem wasserstoffsperoxydhaltig  
viel wirksame Hefe oder Emulsin (Ma  
Flüssigkeit etwas getrübt wird, so hat  
wenigen Minuten die Fähigkeit verlor  
reaction hervorzubringen. Durch Koc  
Mandelmilch wird ihre gährungserreg  
und damit auch die Fähigkeit auf  $\text{HO}_2$   
Solche katalysirenden Substanzen fehl  
sensamen und sind ebenfalls in Pilzen,  
u. s. w. vorhanden. Im Thierreich ko  
Blutkörperchen die katalysirende Wir  
Grade zu, auch wurde sie in Käfern,  
u. s. w. gefunden. Schönbein beze  
artigen Substanzen als albuminos, da  
sungen sich in der Siedehitze trüben  
stehende Gerinnsel von Essigsäure ge  
säure gelb gefärbt wird. Er betont se  
dere Wichtigkeit der angegebenen Rea  
suchung von Trinkwasser. Versuche  
letzterem, welche einer Cisterne entnom  
daß dasselbe erhebliche Mengen  $\text{HO}_2$   
bloßes Aufkochen genügt, diese Wirks

Nachweis von  
Blausäure.

Die von Schönbein (2) angeg  
Blausäure mittelst Guajakpapier und

(1) Jahresber. f. 1868, 145. — (2) Jahresber.



salzlösung hat Anlaß zu einer Reihe von Arbeiten gegeben. Nachweis von  
Blaukare.  
Eckmann (1) in Upsala versuchte, auf dieselbe eine Methode für gerichtliche Untersuchungen zu begründen. Er säuert die verdächtige Flüssigkeit an, setzt, wenn sich mit Bleipapier Schwefelwasserstoff nachweisen läßt, Kupfervitriol hinzu und leitet nach einem von Almén angegebenen Verfahren eingetriebene Luft über ein mit Kupferlösung getränktes Guajakpapier. Durch Destillation und Prüfung der übergegangenen Flüssigkeit auf dieselbe Weise läßt sich die Untersuchung vervollständigen. Dieses Verfahren zeigte sich viel sicherer und schärfer, als das auf Bildung von Berlinerblau beruhende.

Maschka (2) erhielt die Reaction mit Mageninhalt und Urin eines Vergifteten direct auf Zusatz von weingeistiger Guajaklösung und Kupfersalz.

A. Vogel (3) fand das Schönbein'sche Verfahren einfacher und sicherer für den Nachweis des Cyangehalts von Tabakrauch, als die bisher gebrauchten. Die Bildung und Abscheidung von Berlinerblau ist umständlich, da sie ein wiederholtes Behandeln des Niederschlags mit Aether und Alkohol zur Entfernung gleichzeitig abgeschiedener Bestandtheile des Tabakrauches, welche die Farbe verdecken, verlangt. Als besser zeigte sich das Durchleiten des Rauches durch eine concentrirte Kalilösung, Neutralisiren derselben und Ueberführen des Cyans in Schwefelcyankalium durch Abdampfen unter Zusatz von Schwefelammonium. Ein alkoholischer Auszug gab mit Eisenchloridlösung die deutlichste Reaction, als der Rauch einer halben Cigarre durch Kalilauge geleitet war. Da sich

(1) Aus Upsala Läkareförenings Förhandlingar IV, Heft 8, 213 in N. Jahrb. Pharm. XXXII, 80; Zeitschr. anal. Chem. IX, 429. — (2) Aus Wien. med. Wochenschr. Nr. 49 in N. Jahrb. Pharm. XXXII, 81. — (3) N. Rep. Pharm. XVIII, 25; Chem. Centr. 1869, 608; Dingl. pol. J. CXCI, 254; J. pharm. [4] X, 441; Bull. soc. chim. [2] XII, 135; vgl. Jahresber. f. 1858, 661.

Nachweis von  
Niamellere.

eine weingeistige, ganz verdünnte Eisenchloridlösung durch ein röthlich färbte, so scheint die Verbrennung des Tabaks gleiches als die angegebenen Prüfung mit Guajakpapier Kupfervitriollösung so verdünnt (Wasser), daß damit benetzt ein Moniak nicht im Mindesten eine brennende Cigarre geblasen. Ein solches Reagenspapier aus der beim Rauchdurchgang durch Salzsäure freigemachte blickliche Färbung und eben so, welche nur ganz kurze Zeit

W. Preyer (1) hat ein Eisen im Tabakdampf, ferner im Speichel, in Kirschwasser aufgefunden. Für die Nachprüfung der Guajaklösung vor, die vorausgesetzt ist, daß keine Trübsal her bereitere Tinctur, welche und Luft unterworfen gewordene. Bei der Untersuchung verdünnter Schwefelsäure der Inhalt der Vorlage gab noch Blut eines Kaninchens, während der Dunst von 60 p. hatte, direct nach dem in die Retorte gebracht wurde.

E. Schaer (2) hat einen wasserstoff und dessen Metal

(1) Aus Pflüger's Arch. f. Ph. XXXII, 308. — (2) Ber. d. deut

Zahl anderer Cyan enthaltender Körper die Bläuung kupferhaltiger Guajaklösung veranlaßt. Er fand dies zuerst bei Versuchen mit Ferrocyan- und Ferridcyankupfer, Ferrocyan-eisen (Berlinerblau) und Ferridcyansilber, während Ferridcyaneisen (Turnbull's Blau) und die unlöslichen Cyan- und Ferrocyanverbindungen von Zink, Cadmium, Kobalt, Nickel, Blei, Zinn, Quecksilber und Mangan keine Reaction hervorriefen (1). Ferner zeigte sich, daß auch die löslichen Nitroprussid- und Schwefelcyanmetalle in Verbindung mit verdünnten Kupferlösungen die Guajaktinctur intensiv bläuen (wodurch, wie erwähnt, die leichte Nachweisbarkeit der Cyanverbindung im Tabakrauch und im Speichel zu erklären ist). Dann wurde ein gleiches Verhalten bei Cyansäure, Cyanäthyl, Cyanamyl und Senföl, so wie bei Schwefelcyansinapin enthaltenden wässerigen Auszügen aus Samen des weißen Senfs beobachtet, während Bicyannaphtalin, Harnstoff, Harnsäure, Alloxantin und salpeters. Ammelin als wirkungslos befunden wurden. Zur Erklärung der eintretenden Reaction nimmt Schaefer an, daß die Gegenwart des Kupfers ein Austreten von Cyan veranlasse, welches unter Bildung von Cyanwasserstoffsäure Wasser zersetze und durch den frei gemachten Sauerstoff mit Guajak eine wirkliche Ozonreaction hervorrufe.

Nachweis von  
Blausäure.

Derselbe erwähnt noch, daß sich die von Desaga (2) angegebene, von Boudet (3) und von G. Leube jun. (4) empfohlene Prüfung des Kirschwassers auf seine Aechtheit auf diese Cyannachweisung gründe, und daß ferner Kirschlorbeerblätter weder an der lebenden Pflanze Blausäure ausdunsten, noch dieselbe nach dem Austrocknen durch

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 207. — (2) Jahresber. f. 1866, 826. — (3) J. pharm. [4] IX, 222. — (4) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 440; Zeitschr. anal. Chem. IX, 119; Dingl. pol. J. CXCIV, 359. (Leube giebt an, daß die eingetretene blaue Färbung durch Schütteln sofort verschwindet.)

Nachweis von  
Bläufarben.

Destillation (wegen Veränderung des genannten Fermentes) liefern.

R. Böttger (1) bestätigt die auferlichkeit des Schönbein'schen Reagen mit Hilfe desselben nach, daß bitte von Pflaumen, Kirschen u. s. w. ke enthalten, wohl aber beim Erwärmen gen Augenblicken bilden. Er warnt je gen, welche durch die von freiem und hervorgerufene Bläung herbeigeführt z. B. bei Prüfung von Tabakrauch.

G. Welborn (2) berichtet, daß Dämpfe von starker Salpetersäure di anlassen.

E. Lebaigue (3) erweitert die wirkenden Körpern durch die Hinzu von Untersalpetersäure, unterchlorige Brom. Er findet, daß auch Lösung chroms. Kali, salpetersaurem und chlor mangans. Kali und auch verdünnte Schwegen einer Spur darin enthaltener Se papier bläuen, gleichgültig, ob dasse Kupferlösung oder nur mit destillirten ist. Auch Sonnenlicht, zumal directes das Papier. Aus einer Discussion Poggiale, Buignet und Roussi wännen, daß es räthlich erscheint, da in die zu untersuchende Flüssigkeit, so in die nach dem schwachen Ansäuern ten Dämpfe zu bringen.

(1) Jahresber. d. phys. Vereins zu Frank 15, 27. — (2) Pharm. J. Trans. [2] X, 598. - 107; Zeitschr. Chem. 1869, 352; Zeitschr. (4) J. pharm. [4] IX, 55.

D. Huizinga (1) bemerkt, daß die früher von Schönbein (2) angegebene Reaction auf blausäurehaltiges Blut mit Wasserstoffhyperoxyd in ihrem Werth dadurch sehr geschmälert wird, daß jede saure Reaction des Bluts die Bräunung durch Wasserstoffhyperoxyd veranlaßt. Die verschiedensten Säuren (Schwefel-, Salpeter-, Phosphor-, Essig-, Oxal-, Ameisen-, Wein- und Milchsäure) stimmen in dieser Hinsicht überein. Jedoch läßt sich aus dem spectroscopischen Verhalten der braunen Flüssigkeit bei Zusatz von weins. Eisenoxydul-Ammoniak mit Sicherheit auf die Gegenwart von Blausäure schließen.

Nachweis von  
Blausäure.

H. Ludwig (3) empfiehlt zum Nachweis des Cyans in nach dem Verfahren von O. Henry d. j. und E. Humbert (4) erhaltenem Jodcyan die Ueberführung desselben in Berlinerblau. Quantitäten Blausäure, welche ein Milligramm Cyansilber liefern, geben noch deutliche Nadeln von Jodcyan.

J. Nicklès (5) giebt an, daß die grüne Lösung von Manganchlorid in Aether durch Schwefelcyanammonium schön roth gefärbt wird. Wässrige Lösungen von Kobaltchlorür werden auf Zusatz von diesem Reagens ebenfalls roth, bei Gegenwart von Aether jedoch intensiv blau, wodurch ein Gehalt an Kobalt in Manganchlorür, welches farblos bleibt, entdeckt werden kann. Auflösungen von Molybdänsäure in Salzsäure nehmen auch eine rothe Färbung an, welche beim Schütteln mit Aether auf diesen übertragen wird; Wolframsäure zeigt analoges Verhalten. Chromsäure giebt ein Product, welches Aether mit brauner Farbe löst. Lösungen von Fluoralkalien führen in all diesen Fällen augenblicklich Entfärbung herbei, da sie mit den Metallen Doppelfluorüre bilden.

Reactionen  
von Schwefel-  
cyanammo-  
nium.

(1) Aus Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1868, 865 in Zeitschr. anal. Chem. VIII, 233. — (2) Jahresber. f. 1867, 807. — (3) Arch. Pharm. CLXXXVII, 56. — (4) Jahresber. f. 1857, 599. — (5) J. pharm. [4] IX, 273.

Nachweis von  
Schwefel-  
cyanverbin-  
dungen.

Es gelang A. Leared (1), Schwefelcyan in Harn und Blut dadurch aufzufinden, dass man die Probe nahe zur Trockne verdampfte, mit Allmählig Kalkmilch zusetzte. Er erhielt ein Filtrat, welches bei Zusatz von verdünnter Essigsäure Anfangs Eisenoxyd ausschied, aber sich bald roth färbte und nach dem Filtriren Dieselbe wurde freilich von Mineralsäuren gelöst, wie die reinen wässrigen Lösungen von Schwefelcyan, aber dieß ist nur ein gradueller Unterschied, da organische Substanzen bedingt sein können, die Färbung nicht durch Quecksilbercyanid, sondern durch Schwefelcyan selbst, wie die von wässriger Lösung, doch bei letzterer nach dem Kochen auch

Thierkohle konnte nicht zur Entfernung verwendet werden, da sie Schwefelcyan aus wässrigen Lösungen vollständig zurückhält. Es ist noch, daß das Schwefelcyanalkali

Titration von  
Schwefel-  
cyanverbin-  
dungen.

Fr. Rüdorff (2) hat sich überzeugt, daß die Titration neutraler löslicher Schwefelcyanide mit Silberlösung eine völlig

Erkennung  
von Methyl-  
alkohol.

J. T. Miller (3) schlägt vor, Salpetersäure mit Methylalkohol nachzuweisen, zu welchem Zweck man Kalium zur Entfernung von Salpetersäure lange, bis hiervon nichts mehr gelöst wird, nach dem Abgießen vom Potascheüberschuß geschmolzenem Chlorcalcium hinzu und in Wasserbad alles ab, was beim Siedepunkt übergeht. Zum Destillationsrückstand wird nun die zur Prüfung nöthige Menge destillirt. Diese oxydirt man mit chrom-

(1) Lond. R. Soc. Proc. XVIII, 16. —  
284; Chem. News XIX, 270; vgl. Jahresber.  
J. [2] X, 465; Arch. Pharm. CLXXXIX, 124

säure, behandelt das Destillat mit einem kleinen Ueberschuß von kohlen. Natron, concentrirt durch rasches Eindampfen und säuert mit Essigsäure schwach an. In einem Reagensglase werden zwei Tropfen verdünnte Essigsäure und etwas salpeters. Silber hinzugegeben; war der Salpeteräther rein, so wird die Lösung dunkler, oft vorübergehend roth, bleibt aber klar; war nur 1 pC. Methylalkohol vorhanden, so tritt Bräunung und Trübung bis zur Undurchsichtigkeit ein und die Röhre wird mit einer dünnen Schicht Silber bedeckt.

L. E. Maréchal (1) treibt zur Auffindung und Bestimmung von Chloroform in Harn durch letzteren einen Luftstrom, der durch eine rothglühende Porcellanröhre weitergeleitet wird. Das bei der Zersetzung der mitgeführten Chloroformdämpfe frei gewordene Chlor wird beim Durchgang durch einen Liebig'schen Kugelapparat (welcher mit Silberlösung gefüllt ist) absorbiert und als Chlorsilber gewogen. Sein Gewicht dient zur Berechnung der vorhandenen gewesenen Menge Chloroform. Nachweis von Chloroform.

Erhitzt man Harn, der nach Chloroforminhalationen gelassen ist, mit einigen Tropfen Fehling'scher Kupferlösung, so erfolgt eine Reduction, die aber nicht durch Glycose, sondern nach Maréchal's Untersuchungen durch Chloroform veranlaßt wird.

E. Baudrimont (2) bestätigt die reducirende Wirkung des Chloroforms auf alkalische Kupferlösung und führt sie auf die bei der Zersetzung des ersteren durch Alkalien entstehende Ameisensäure zurück. Die Reaction ist sehr empfindlich; ein oder zwei Tropfen Chloroform in 100 CC. Wasser gelöst reduciren beim Erwärmen eine

(1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 99 aus Dessen Dissertation durch Pharm. Centralh. 1868, 862; N. Rep. Pharm. XVIII, 500; Russ. Zeitschr. Pharm. VIII, 171. — (2) J. pharm. [4] IX, 410; Zeitschr. Chem. 1869, 728; Zeitschr. anal. Chem. IX, 269; Chem. News XX, 60.

Nachweis von  
Chloroform.

kleine Menge weins. Kupfer  
Jedoch findet die Reduction  
des Chloroforms statt; wird  
bewerkstelligt und dasselbe  
bleibt die Reaction aus; ebe  
Salze. Dafs die Umsetzung



entspricht, geht daraus herv  
lösung mit 0,15 Grm. Kupfe  
Lösung von Chloroform in a  
 $\frac{1}{10}$  Aeq. (1,195 Grm.) in 100  
In 12 CC. sind 0,1434 Grm.  
entsprechen 0,15 Grm. Kupf

Die reducirende Wirkun  
Substanzen zu, bei deren Z  
wird, wie für Chloral, Ti  
mengesetzte Perchloräther  
lich verhält sich Bromoform,  
energisch und führt vollständ  
im zugeschmolzenen Rohr he  
Jodoform der Fall, obwohl  
fälschen gar keine Einwirkun  
Zweifach-Chlorkohlenstoff, I  
chlorür und -bromür reduciren  
es lassen sich daher Verunrein  
mit Chloroform leicht nachwei  
ergiebt sich bei weiterer Unt  
zur volumetrischen Bestimmun

Nachweis von  
Alkohol in  
Chloroform.

A. Blachez (1) bringt  
auf Alkohol einige Gramme  
stellt ein Stängelchen von

(1) J. pharm. [4] IX, 289; Z  
Jahrb. Pharm. XXXII, 93; Russ.  
News XX, 191.



zweigt fünf Minuten lang und entfernt dann das  
 rd jetzt das Chloroform mit dem gleichen Volu-  
 er geschüttelt und eine kleine Menge Kupfer-  
 ig zugefügt, so scheidet sich Kupferoxydhydrat  
 durch vorhandenen Alkohol Kali in Lösung ge-  
 r. Reines Chloroform kann diese Reaction nicht  
 n, da caustisches Kali in demselben unlöslich ist.  
 ogel (1) bemerkt hierzu, daß Er schon längere  
 nderes, auf der zuletzt angegebenen Eigenschaft  
 s Verfahren anwendet. Er setzt zu dem vom  
 gossenen Chloroform Pyrogallussäure; tritt in  
 ; mit Luft gelbliche oder braune Färbung ein,  
 s Vorhandensein von kleineren oder größeren  
 ungen nachgewiesen. Noch einfacher, wenn auch  
 üger scharf, ist die Prüfung des mit Aetzkali  
 ten Chloroforms durch feuchtes rothes Lackmus-  
 Verden einige Tropfen des alkoholhaltigen Prä-  
 letzteres gebracht, so entsteht an der Berüh-  
 ein deutlich blauer Fleck.

Nachweis von  
Alkohol in  
Chloroform.

ollens und Fischman (2) beobachteten, daß  
 alkreaction auf Anilin durch die Gegenwart von  
 oder von Ammoniaksalzen verhindert wird,  
 nicht einen sehr großen Ueberschuß von Chlor-  
 ndet.

Nachweis von  
Anilin.

neue Reaction auf Phenol wird von C. Crump (3)  
 . Fügt man Kalistücke zu einer Lösung von  
 Chloroform, so überziehen sie sich mit einer  
 n Rinde, welche sich allmählig in der Flüssigkeit  
 Die Reaction geht unter großer Erhitzung vor  
 uerst rothe Mischung wird bald braun und dick.

Reaction auf  
Phenol.

Rep. Pharm. XVIII, 306; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 473.  
 soc. chim. [2] XI, 442; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869,  
 hem. News XX, 126; Zeitschr. Chem. 1869, 727; Bull. soc.  
 III, 92.

Die rasch nachlassende Einwirkung wärmen erneuert werden, bis die Kalihydrat das dreifache Gewicht ausmacht. Das Endproduct der Ramorphe Masse, löslich in alkalisch daraus wieder durch Säuren fällbar, Mischung zweier Substanzen zu sein, w in Alkalien und ihrem Verhalten zu säure sich unterscheiden. Die ein leicht in kohlen. Natron oder -K concentrirter Schwefelsäure. Aus der durch Wasser ein Körper niederge Alkalien sich wie Rosolsäure ver stanz löst sich weniger leicht in leicht in concentrirter Schwefelsäur sigkeit, aus welcher durch Verdün den wird. Bei Anwendung von V an der Stelle von Chloroform tritt wirkung ein, bei 100° nimmt d der Rosolsäure an. Wird Kreo Chloroform und Kali behandelt, s gehend beschriebenen sehr ähnlich das Product der Einwirkung liefert tief rothe Lösung, aus welcher W Niederschlag fällt. Außerdem fär solche Art erhaltenen Producte in und Wolle braun, während die s Producte keine färbende Kraft bei

J. Romei (1) gebraucht phe sung kleiner Wassermengen in 2 gut getrocknetem Zustande in w

(1) Bull. soc. chim. [2] XI, 120; 890; Chem. News XIX, 191; N. Jahrb. Chem. 1870, 288; Chem. Centr. 1870, 1

unlöslich, in wasserhaltigem aber theilweise löslich und der nicht gelöste Theil färbt sich nach einiger Zeit rothbraun. Hierdurch ließen sich noch 0,25 pC. Wasser in Aether erkennen.

Berthelot (1) bemerkt, daß man die Reaction auf Toluidin mit den kleinsten Spuren desselben erhalten könne, indem man die wässerige Lösung desselben mit Aether schüttele, den abgehobenen Aether in einer kleinen Schale verdampfe, 2 oder 3 CC. zweifach-gewässerte Schwefelsäure hinzusetze und nun die Dämpfe von rauchender Salpetersäure hinzutreten lasse, wodurch die schöne blaue Färbung eintrete.

Reaction auf  
Toluidin.

E. Barfoed (2) behandelt die Mischung von Säuren der Reihe  $C_{2n}H_{2n}O_4$  unter Erwärmen mit Bleioxyd, bis deutliche alkalische Reaction hervortritt. Längere Digestion muß vermieden werden, um die Bildung des in Weingeist schwer löslichen dreibasischen essigs. Bleioxyds zu verhindern. Darauf wird die von dem Ungelösten getrennte Flüssigkeit mit fünf- bis sechsmal so viel Weingeist gemischt und in einer verschlossenen Flasche 24 Stunden hingestellt. Hierdurch schlägt sich das ameisens. Bleioxyd nieder, wogegen das essigsäure gelöst bleibt, wie sich dadurch kund giebt, daß die Flüssigkeit noch alkalisch reagirt. Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure und Capronsäure nehmen durch Kochen mit Wasser und Bleioxyd eine alkalische Reaction an, welche durch Mischen mit Weingeist und Stehen nicht verschwindet. Das basische Salz der Capronsäure ist sogar in Weingeist löslicher als in Wasser.

Trennung der  
Ameisensäure  
von ihren  
Homologen.

E. Kissel (3) hat das von J. Nefslor in Seinem

Bestimmung  
der Essigsäure  
in Wein.

(1) In der früher angeführten Abhandlung. — (2) Aus Det kongelige Danske Videnskabernes Selskabs Oversigter 1869 in J. pr. Chem. CVIII, 14; Chem. Centr. 1870, 319. — (3) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 416; Zeitschr. Chem. 1870, 284; N. Jahrb. Pharm. XXXIII, 85; J. pharm. [4] XI, 450 und XII, 355.

Bestimmung  
der Essigsäure  
in Wein.

Werke : Der Wein, seine Bestand-  
lung, S. 103, zur Bestimmung der  
gegebene Verfahren geprüft. Das  
der Unterschied zwischen der im  
dampfungsrückstand vorhandenen  
von Natronlauge bestimmt und  
wird. Beim Eindampfen erleidet  
änderungen, welche besonders  
Salze desselben betreffen. Wird  
atronlauge genau neutralisirt, so  
dem Eintrocknen wiederum saur  
dampfen in der von Nefaller  
schwindet aber auch nicht flüchtig  
Hallgartener Weißweines bedurften  
CC.  $\frac{1}{10}$  Normalnatronlauge. Al  
fünfmal mit Wasser vermischt der  
wurde, verlangten die vereinigten  
Destillationrückstand 29,95 CC. ]  
völligen Eintrocknen von 50 CC  
Rückstand nur 19,75 CC. Natron  
verlässig erwies sich, dagegen die  
die Bestimmung der Essigsäure in  
geschlagene Destillation unter Zus  
von 1,12 spec. Gewicht. Wird  
jeweiligem Wasserzusatz wiederho  
renzen zwischen einer zugegebene  
gefundenen Essigsäuremenge höchst  
Wein müssen zur nothwendigen E  
20 CC. der Phosphorsäure zuges  
hierdurch ein Verlust an Essigsäu  
Aetherbildung, ein, wenn nicht  
dem Uebersättigen der Säure mit N  
wasser abdestillirt wird. Zusatz v

stein, Glycerin und Weinextract (durch Eintrocknen auf dem Wasserbade hergestellt) zeigte sich ohne Einfluss auf das Resultat, wenn nicht weiter, wie bis zum Zurückbleiben von 20 CC. Destillationsrückstand concentrirt wird. Nur bei wenigen Versuchen von einer grossen Reihe, welche mit verschiedenen Weinen angestellt wurden, liess sich Chlor im Destillat durch Opalisiren bei Silbersalzzusatz erkennen. Wegen des angewandten Apparats mufs auf die Abhandlung verwiesen werden.

A. Zavatti und F. Sestini (1) zersetzen baldrians. Bestimmung der Baldriansäure. Salze in einem Destillirapparate mit verdünnter Schwefelsäure, wiederholen die Destillation zweimal nach Zusatz von 50 Grm. Wasser, sättigen dann das Destillat mit Barytwasser, filtriren von abgeschiedenem schwefels. Baryt, dampfen zur Hälfte ein und fällen mit überschüssigem salpeters. Silber. Ein Ueberschufs desselben macht (in wässeriger Lösung) das baldrians. Silber schwerer löslich. Dieses wird auf einem Filter gesammelt, mit wenig Wasser ausgewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und gewogen, ist aber während aller Operationen sorgfältig vor dem Lichte zu schützen. 100 CC. Wasser von 14 bis 20° lösen höchstens 0,287 Grm. frisch dargestelltes baldrians. Silber, weshalb sich bei dem beschriebenen Verfahren ein (im Mittel) 6 pC. der wasserfreien Baldriansäure betragender Verlust ergibt, für welchen eine Correction anzubringen ist.

G. Städeler (2) empfiehlt, statt der Oxalsäure, welche Titirung mit Oxalsäure. schwierig rein zu erhalten sei, das saure Kalisalz  $\text{K}_2\text{HKO}_2$ , bei dem Titirverfahren anzuwenden, und zwar 12,8 Grm. in 1000 CC. Wasser gelöst als  $\frac{1}{10}$  Normallösung für alkalimetrische Versuche. Für die Titirung der Chamäleonlösung würde dieselbe  $\frac{2}{10}$  Aeq. Oxalsäure entsprechen. Das zweifach-oxals. Kali krystallisirt bald wasserfrei, bald mit

(1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 388; Zeitschr. Chem. 1870, 288; Chem. Centr. 1870, 529. — (2) Ann. Chem. Pharm. CLI, 13 (Anmerk.).

1 Aeq. Wasser, ist aber nach dem Trocknen wasserfrei. Städeler empfiehlt, das Kali und Oxalsäure darzustellen.

Bestimmung  
der Weinsäure.

J. F. Martenson (1) versuchte vor mit Chamäleon zu titrieren oder durch Schwefelsäure in Kohlensäure überzuführen, selbe deshalb durch neutrale Chlorcalciumsatz einiger Tropfen Kalkwasser, unter größeren Chlorcalciumüberschusses, rührte Wände der Schale, in welcher die Fällung berühren und lässt einige Stunden stehen, nisch gewordene Niederschlag wird auf trocknetes Filter gebracht, nach dem Auswaschen mit Alkohol von 80 bis 85 pC ausgewaschen, bei 100° getrocknet und + 8 HO gewogen. Versuche ergaben, dass in Alkohol von 85 pC. nur spurenweise 1,326,803 Grm. bei 18° gesättigter wässriger Grm. Rückstand hinterließen. 1 Th. Grm., oder genauer bei Reduction der luftleeren Raum in 2388,6 Th. Wasser

Als 0,737 Grm. bei 100° getrocknet angegeben gefällt, aber mit Wasser ausgewaschen resultierten 0,766 Grm. weins. Kalk; statt Oxalsäure wurden also 0,390 Grm. gefunden dem Waschen mit Wasser und Alkohol 0,447 Grm. Weinsäure 0,447 Grm. erhalten. Seignettesalz fanden sich nach dem Auswaschen mit Alkohol statt 0,468 Grm. Oxalsäure, in getrocknetem weins. Kali 0,374 Grm.

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. VIII, 23; Vierteljahrsschr. Pharm. CLXXXVIII, 20; XXXI, 158; N. Rep. Pharm. XVIII, 852; Zeitschr. Chem. 1869, 444; Chem. News chim. [3] XIII, 52.

Ist neben Weinsäure zugleich Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure zugegen, so neutralisirt man diese nahezu mit kohlens. Kalk, erwärmt, um die Kohlensäure zu vertreiben, und stumpft schliesslich mit Kalkwasser ab. Weins. Kalk ist in Chlorcalcium löslich, noch mehr in Salmiak, wird aber zu diesen Lösungen Alkohol zugesetzt, so scheidet er sich leichter und vollständiger ab. Deshalb wird man immer, wenn es die zu analysirende Verbindung zulässt, den Niederschlag durch Alkoholzusatz unlöslicher machen.

E. Kissel (1) hat Versuche über die Löslichkeit des Weinstein in wässerigen und alkoholischen Flüssigkeiten angestellt. Er fand, dass 1 Th. Weinstein bei 10° 230,1 Th., bei 15° 203,1 Th., bei 22° 162,1 Th. Wasser zur Lösung bedarf; oder dass 1000 CC. Lösung von 10° 4,034; von 15° 4,924 und von 22° 6,170 Grm. enthalten. In 1000 CC. Alkohol von 6 pC. lösten sich bei 12° 3,139 Grm., von 8 pC. 2,779 Grm., von 9 pC. 2,643 Grm., von 10 pC. 2,487 Grm. und von 12 pC. 2,267 Grm. Weinstein. Diese Daten wurden durch Wägung gefunden, gleichzeitig angestellte Titirungen ergaben nur kleine Abweichungen. In Alkohol von 10 pC. wurden bei Zusatz von 0,2 pC. Essigsäurehydrat 0,063 Grm. Weinstein weniger gelöst, wie in Alkohol allein, bei Zusatz von 0,1 pC. Weinsäure sogar 0,567 Grm. weniger, so dass nur 1,920 Grm. im Liter gelöst blieben.

Löslichkeit  
des Wein-  
steins.

In einer Reihe der bei den Löslichkeitsbestimmungen des Weinstein dargestellten Lösungen wurde der Gehalt nach der Methode von Berthelot und de Fleurieu (2) ermittelt. Es zeigte sich hierbei, dass, wie Diese bereits angegeben haben, für je 10 CC. Weinsteinlösung durchschnittlich 0,002 Grm. Weinstein in der Aether und Alko-

(1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 409; Zeitschr. Chem. 1870, 286. —

(2) Jahresber. f. 1863, 710.

hol enthaltenden Flüssigkeit gelöst  
Verfahren zur Bestimmung freier W  
im Weinstein vorhandenen gab rech  
sultate.

Bestimmung  
in Trau-  
bensaft.

L. Pasteur (1) ermittelt den S  
durch ein mit Normalschwefelsäure  
Ein kleiner Ueberschufs, für welcher  
Tropfen in Abrechnung bringt, genü  
im Farbenton des Mostes herbeizufü  
Zeit trübt sich die titrirte Flüssigkeit  
körnige Krystalle von neutralem wein  
seltener, von weins. und äpfels. Kalk  
salz enthält gleiche Aequivalente b  
Wasser und ist unter dem Mikroskop  
fachen Salz zu unterscheiden. Trübt  
des Titirens eintreten, stören das  
Weise, durch sie wird die Färbung  
noch bemerklicher. Rothess Lackmusp  
zur Erkennung der Endreaction, da l  
und weins. Kalk, gleich dem essigsäure  
Ist der zu untersuchende Most sehr t  
Kalkwasser hinzu, bis Lackmuspapier  
dann und vollendet die Titrirung in e  
des klaren Filtrats durch Zusatz bis

Erkennung  
der Citron-  
säure.

H. Kämmerer (2) weist Citron  
Fruchtsäuren mit Hülfe des von Ihm l  
Barytsalzes (3) nach. Er setzt zu d  
Verbindung einen Ueberschufs von essi  
den amorphen Niederschlag mit der  
bedeckten Gefässe auf dem Wasserba

(1) Aus *Études sur le vin* in *Dingl. pol. anal. Chem.* VIII, 86. — (2) *Zeitschr. anal. Chem.* 1870, 283; *Chem. Centr.* 1870, 181. — 539.



lang. Gewöhnlich hat sich schon nach zwei Stunden das Anfangs grofse Volumen des Niederschlages sehr vermindert, da derselbe schwer und körnig geworden und völlig in das mikrokrySTALLINISCHE Salz  $\text{Ba}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$  übergegangen ist. In den Filtraten erzeugt essigs. Blei, auch wenn sie reichlich essigs. Baryt enthalten, keinen Niederschlag von citrons. Blei. Aus den zu untersuchenden Flüssigkeiten mufs man jedoch vor dem Zusatz des Barytsalzes die etwa vorhandenen Basen, wie Kalk, Eisen, entfernen und das Filtrat neutralisiren. Sehr verdünnte Lösungen sind nach der Fällung mit Baryt auf ein kleines Volumen einzudampfen, da bei grofser Verdünnung stets nur das nadelförmige Salz  $\text{Ba}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$  entsteht. 50 Grm. Lösung von 0,1 Grm.  $2\text{Na}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) + 11\text{H}_2\text{O}$  gaben mit essigs. Baryt sofort keinen Niederschlag, beim Erwärmen trat erst amorphe Fällung ein, die nach kurzer Zeit nadelförmig krySTALLINISCH wurde und dann nach dem Eindampfen in die charakteristischen klinorhombischen Formen überging. 0,02 Grm. citrons. Natron oder 0,0107 Grm.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  gaben noch so reichliche Mengen Barytsalz, dafs wohl der fünfte Theil zur Erkennung hingereicht hätte.

Erkennung  
der Citron-  
säure.

Kämmerer knüpft hieran einige Bemerkungen über die Reactionen der Fruchtsäuren. Aus der heifsen Lösung von basischem Eisenchlorid fällt neutrales citrons. Ammoniak einen hellgelben Niederschlag, der sich im Ueberschufs des letzteren wieder vollständig auflöst. Daraus erklärt sich, warum häufig in der Lösung des citrons. Salzes durch Eisenchlorid kein Niederschlag erhalten wird. Ebenso verhält sich das Natronsalz; in der Kälte entsteht die gelbe Eisenverbindung häufig erst nach einigen Minuten und vermehrt sich noch nach Stunden. Daraus folgt, dafs Aconitsäure und Citronsäure durch ihr Verhalten zu Eisenchlorid nicht unterschieden, noch weniger aber vermöge desselben getrennt werden können, da sich dem aconits. Eisen auch citronsäures beimengt. Beim Eintropfen einer neutralen Lösung von Eisenchlorid in eine heifse Lösung

Erkennung  
der Chrom-  
säure.

von neutralem weins. Ammoniak entsteht hellgelber Niederschlag. Deshalb ist unbrauchbar zur Trennung und Unterscheidung von Chromsäure und Bernsteinsäure.

Citrons. Blei, aus dem Natronsalz nassalpeters. Blei gefällt, schmilzt in siedendem Wasser zu einem einzigen knetbaren Klumpen nach längerem Erhitzen sowohl wie nach dem glänzenden Pulver von  $Pb_2(C_6H_5O_7)_2$ . Weinsaures Ammoniak mit 2 Aeq. Bismut erzeugen Niederschläge, welche sich bei raschem Erhitzen verhalten. Von dem äpfels. Blei unterscheiden sie sich nur dadurch, daß sie keine klare Lösung geben. Ist jedoch die Aepfelsäure nicht ganz reiner, so ist das Bleisalz ganz dem citrionsauren oder weinsäurehaltigen ähnlich.

Bestimmung  
des Chinins  
alkaloids.

J. de Vry (1) hat sich überzeugt, daß Chinin ein Setzungsproduct des Chinins angesehen werden kann, in den Chinarinden vorkommt und deshalb zur Bestimmung der Chinabasen bedeutungsvoll ist. Man wägt jetzt von dem feinen, bei 100° getrockneten Pulver 10 Grm. ab, und bringt dasselbe in eine Salzsäure von 4 pC. Nach 24 Stunden gießt man in eine lange Glasröhre, welche an dem einen Ende durch ein Bismutstückchen geschlossen ist; die Anfangs trübe durch das Chinin wird zurückgegossen, bis sie völlig klar ist. Das Auswaschen des Pulvers geschieht durch Gießen von verdünnter Salzsäure und Wasser. Die ganze Menge des Auszuges etwa 100 ccm. Darauf übersättigt man mit Aetznatron, bis der Ueberschuß hinreichend groß ist, so

(1) Aus Nieuw Tijdschrift voor de Pharmacie 289 in N. Jahrb. Pharm. XXXII, 305. — (2) J. de Vry

zusammenhängende Flocken in der dunkelrothen Flüssigkeit. Nach 24 Stunden wird filtrirt und mit wenig Wasser ausgewaschen, der Niederschlag durch Auflegen des Filters auf Fließpapier so weit getrocknet, daß er bröcklich geworden und dann vom Filter abgenommen und in 20 Grm. Alkohol von 0,8 sp. G. gebracht. Das Gemenge erhitzt man im Wasserbade bis zum Kochen, gießt ab, filtrirt und behandelt den Rückstand noch zweimal mit Alkohol. Die klaren und fast farblosen Filtrate werden in einem Schälchen eingedampft und bis zum Aufhören der Gewichtsabnahme getrocknet. Durch eine gleiche Behandlung einer zweiten Rindenportion wird der so gefundene Alkaloidgehalt controlirt. Nun vereinigt man die bei den Analysen erhaltenen Alkaloide, löst in 20 Grm. verdünnter Essigsäure und setzt concentrirte Jodkaliumlösung zu. Meistens entsteht ein harzartiger Niederschlag, der nach Zusatz einer kleinen Menge starken Alkohols bei anhaltendem Rühren entweder verschwindet oder sandig wird. In letzterem Falle ist der Niederschlag nach 24 Stunden zu filtriren, mit Weingeist auszuwaschen, zu trocknen und zu wägen. Er ist jodwasserstoffs. Chinidin, 100 Th. entsprechen 71,68 Th. Chinidin. Das Filtrat wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade von Alkohol befreit; eine entstehende Trübung ist durch einige Tropfen Schwefelsäure zu beseitigen. Durch Schütteln mit etwas starker Natronlauge und 15 CC. Aether wird jetzt das Cinchonidin abgeschieden, während das Chinin sich im Aether löst. Seine Lösung wird eingedampft, nachdem der Rückstand nochmals mit Aether behandelt ist; sie liefert das Chinin mit etwas amorphem Alkaloid und häufig auch Spuren von Cinchonidin verunreinigt. Die alkalische Flüssigkeit ist anzusäuern, wenn nöthig zu filtriren und dann mit Natronlauge zu fällen, um das Cinchonin mitsammt dem beigemengten Cinchonidin zu erhalten. Eine Trennung beider ist wegen der zu geringen Menge unthunlich; nach dem Lösen in wenig Schwefelsäure und Kochen mit Kalk-

Bestimmung  
der China-  
alkaloide.

Bestimmung  
der Chinon-  
alkaloide.

carbonat löst sich das letztere qu  
es sich aus der heiß filtrirten Lös  
zenden Krystallen ausscheidet,  
Cinchoninsulfat in der Mutterlauge

H. Hager (1) behandelt 10  
mit etwa 130 Grm. Wasser und 2  
1,3 spec. Gewicht in der Wärme k  
dann 15 Grm. verdünnte Schwef  
Gewicht hinzu und kocht etwa  
dem Erhalten wird die Masse dur  
CC. gebracht, filtrirt und das geme  
kalt gesättigter Pikrinsäurelösung g  
wird nach halbstündigem Stehen  
melt, ausgewaschen, getrocknet  
Aequivalentgewicht des Cinchonins  
das von Chinin und Chinidin, so  
100 CC. Filtrat bezogenen Gewic  
nützender Genauigkeit die Menge  
loide berechnen.

Bestimmung  
des Morphins.

Saint-Plancaat (2) beschre  
Opiumuntersuchung, welches von  
schen (3) dadurch abweicht, daß  
des Opiums mit überschüssigem  
gekocht wird. Durch Verdampfen  
Krystallisation des Morphins erle  
werden. Das Narcotin ist nach Gu  
Ausziehen mit Aether zu entferne  
mungen muß das Morphin vor d  
dem Alkohol umkrystallisirt werde

Reaction auf  
Narcotin.

W. Stein (4) erkannte in d  
ein ausgezeichnetes Reagens auf

(1) Aus Pharm. Centralhalle 1869,  
VIII, 477; Bull. soc. chim. [2] XIII, 511.  
— (3) Jahresber. f. 1867, 869. — (4) J. ]

Krystalle werden durch wenig Jod violett, durch mehr tief blau gefärbt. Chloroform entzieht denselben das Jod nicht, während alles, was das Narceïn löst, die Färbung aufhebt. Zur Hervorrufung der letzteren in Lösungen braucht man nur Kaliumzinkjodid mit einem Tropfen Jodlösung zuzufügen; bei einer Verdünnung von 1 Narceïn: 2500 Wasser wird sie in einiger Zeit nach dem Schütteln mit etwas Aether noch wahrnehmbar. Eine Lösung von Jod in Jodkalium liefert einen braunen Niederschlag, der erst nach der Entfernung des freien Jods (durch Wasser oder Ammoniak) blan erscheint. Kein anderes Opiumalkaloid verhält sich ähnlich.

Hofmann und C. Schroff (1) unterscheiden Morphin und Papaverin mit Hülfe von Kaliumcadmiumjodid. Dasselbe giebt mit letzterem einen massigen, aus weissen atlasglänzenden Schuppen bestehenden Niederschlag, während es mit ersterem noch bei 1000facher Verdünnung schöne nadelförmige Krystalle bildet, die das Mikroskop leicht nachweist.

Unterscheidung des Morphin und Papaverins.

P. Bert (2) benutzt die schon früher von Ihm beobachtete Eigenschaft der Phenylsäure, Strychninsalze aufzulösen (3), zur Auffindung der letzteren. Eine Lösung von 0,2 Grm. salzs. Strychnin in 100 Grm. Wasser bildet beim Schütteln mit einigen Tropfen Phenylsäure eine Emulsion, aus welcher durch Filtriren die Phenylsäure verbunden mit allem Strychnin abgeschieden werden kann. Durch Behandeln des Filterinhalts mit Wasser und Aether lässt sich das Strychninsalz wieder gewinnen, da die Phenyl-

Abseheidung von Strychnin.

Chem. 1869, 533; Chem. Centr. 1869, 559; N. Rep. Pharm. XVIII, 684; Zeitschr. anal. Chem. IX, 390; J. pharm. [4] XI, 346; Chem. News XIX, 286. — (1) Aus Wien. med. Wochenschr. 1868, 936 in N. Jahrb. Pharm. XXXI, 28; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 471; J. pharm. [4] X, 396; Bull. soc. chim. [2] XIII, 510. — (2) Aus Journ. de chim. méd. 1869, 165 in N. Jahrb. Pharm. XXXI, 318; Arch. Pharm. CLXXXVII, 133. — (3) Jahresber. f. 1865, 456.

säure mit Hülfe des Aethers entfeulenden Thierstoffen ist das Strychn Mittel auszuziehen.

Reaction auf  
Brucin.

St. Cotton (1) fand, daß 40 bis von Brucin in Salpetersäure durch con Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium e wenn ein Ueberschuß zugesetzt wird, Nach Verlauf eines Tages verschwind Abscheidung eines grünlichen Nieder sind ohne Einwirkung, verdünnte Schwefelwasserstoff und ändern die l rothe um. 0,002 Grm. Brucin genü, noch deutlich zu färben. Da Morphi action zeigt, so können die beiden F die erste bekanntlich auch durch a schwefligs. Alkalien und Zinnchlorür zur sicheren Unterscheidung dienen.

F. Baudrimont (2) giebt an, d thelin (3), dem Product der Einwirk auf Brucin, mit Hülfe von Schw violetten Farbstoff, das Amethystin, e die Eigenschaft zukommt, durch Alk werden.

Unterschei-  
dung von  
Santonin und  
Strychnin.

H. Hager (4) übergießt zur P auf Strychnin 2 Grm. desselben r schüttelt wiederholt um, filtrirt und a CC. kalt gesättigte Lösung von Pik von  $\frac{1}{1000}$  Strychnin würde sich nach eintretende Trübung zu erkennen ge

(1) J. pharm. [4] X, 18; Zeitschr. C Pharm. XVIII, 570; N. Jahrb. Pharm. XX Chem. IX, 111; Chem. News XX, 107. — (2) Jahresber. f. Chem. u. s. w. f. 1847, 681 Pharm. Centralhalle 1869, 147 in Zeitschr. a soc. chim. [2] XIII, 510.

Riecker (1) ermittelt den Gehalt der Wurmzeltchen Bestimmung des Santonins. Santonin mit Hilfe von Chloroform. In eine ausgezogene Röhre wird ein Baumwollpfropf geschoben, auf diesen Pulver von zwei Tabletten gebracht, gut getrocknet und nach Ueberdeckung mit ein wenig Baumwolle mit Chloroform ausgezogen. Da der Zucker ungelöst bleibt, zieht sich aus dem Verdampfungsrückstand der Lösung vorhandene Santonin.

N. Günther (2) bestimmte den Alkaloidgehalt in Bestimmung von Atropin und Daturin.ropa Belladonna und Datura Stramonium auf folgende, von Dragendorff angegebene Weise. Die zerkleinerten Pflanzentheile wurden zweimal mit dem zehnfachen wichten Wasser unter Zusatz von 3 Tropfen Schwefelrehydrat bei 30 bis 40° ausgezogen und die colorirten Auszüge auf dem Dampfbade zur Syrupconsistenz verdunstet. Zur Abscheidung der schleimigen Substanzen ließen dieselben darauf 24 Stunden mit dem dreifachen Volumen Alkohol in Berührung; dann wurde die Flüssigkeit abfiltrirt, der größte Theil des Alkohols durch Destillation, der Rest durch Verdampfen im Wasserbade entfernt und der Rückstand durch Ausschütteln mit Petroleumäther von färbenden und harzigen Substanzen befreit. Nach der Neutralisation mit Ammoniak folgte jetzt die Lösung der Alaloide in Chloroform durch wiederholte Behandlung. Die erhaltenen Auszüge wurden vereinigt, durch Waschen mit Wasser von gelösten Ammoniaksalzen befreit und der, nach dem Abdestilliren der Hauptmenge und dem Verdampfen des Restes von Chloroform, hinterbleibende Rückstand gewogen. Wurzeln, Blätter, reife und unreife Früchte von Belladonna lieferten das Alkaloid als farblose, stachelig-crystallinische, die Stengel als amorphe Masse, während sämmtlichen Theilen der Datura gelbes amorphes

(1) J. pharm. [4] IX, 355. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. VIII, 89; sochr. anal. Chem. VIII, 476; N. Jahrb. Pharm. XXXIV, 301; Bull. chim. [2] XIII, 510.

Daturin erhalten wurde. Beim B säurehaltigem Wasser ließen die an einen geringen harzigen Rückstand der Gewichtsbestimmungen wurden quecksilberjodid nach Mayer's M Koppé's (2) Rath mit Lösungen geführt.

Bestimmung  
von Zucker.

C. Scheibler (3) macht auf welche bei optischen Zuckerbestimm rissirenden Einfluß der Deckgläser Ungleichmäßiges oder zu starkes A die Beobachtungsröhren kann Differ gen veranlassen, welche mehrere v Scale betragen. Die Qualität des von Einfluß zu sein und es ist d Prüfung der Deckplatten bei leerer zu empfehlen.

J. Bell (4) hat die Methode von zur Bestimmung krystallisirten Z Alkohol, der mit raffinirtem Zucker g nur noch unkrystallisirbaren Zucker genommen. Er fand, daß bei 15° von 0,8247, 0,8383 und 0,8492 spec 89, 84 und 80,3 pC.) 0,52, 1,34 airter Zucker gelöst werden. Für holgehalt von 5 pC. steigt also z die Löslichkeit des Zuckers um zwischen 84 und 80,3 um 1,6 pC. des Alkohols für Invertzucker stö mander Verdünnung, aber nicht in

(1) Jahresber. f. 1868, 708. — (2) A tion, 1866, S. 67 in Russ. Zeitschr. Pharm. 1 chem. Ges. 1866, 268; Zeitschr. anal. Chem. 1869, 258; Dingl. pol. J. CXCI, 2 159; Zeitschr. anal. Chem. IX, 504.



für Krystallzucker. Deshalb ergab sich, als eine Mischung Bestimmung von Zucker. von raffinirtem Zucker und Syrup mit Alkohol von 0,8646, 0,8376 und 0,8240 spec. Gewicht oder von 73, 84,3 und 89,5 pC. behandelt wurde, im ersten Fall 49,20, im zweiten 54,49 und im dritten 64,70 als Procentgehalt derselben an Krystallzucker. Nur der zweite Versuch lieferte eine der angewandten nahe kommende Menge, der Ueberschufs des dritten erklärt sich durch die sehr beschränkte Löslichkeit von unkrystallisirtem Zucker in Alkohol von der angegebenen Stärke. Freilich wird die im Zucker enthaltene Feuchtigkeit vom Alkohol aufgenommen, aber dieser Verdünnung entspricht die Zunahme des gelöst bleibenden Zuckers nicht vollständig, da die Zeit zur Sättigung unzureichend ist. Für Analysen scheint Alkohol von zwischen 80 und 85 pC. Gehalt am geeignetsten zu sein; aus einer Mischung von 60 Th. reinem weissem Zucker und 40 Th. Syrup wurden (nachdem vorher beide Alkoholportionen mit Zucker gesättigt waren) durch Alkohol von 85 pC. 59,12, durch den von 80 pC. 57,72 pC. krystallisirter Zucker erhalten. Zur Prüfung, ob Alkohol von 85 pC. gleichmässige Resultate mit Mischungen nach verschiedenen Verhältnissen erzielen läfst, wurden solche von Rohzucker und Syrup von je um 10 pC. steigendem Zuckergehalt gemacht. Der Rohzucker gab in mehreren Bestimmungen 84,69 pC. Krystallzucker; die im Syrup enthaltenen, in Alkohol unlöslichen Salze wurden in Abzug gebracht. In einer Mischung von 90 Th. Rohzucker und 10 Th. Syrup wurden 0,2 pC. Krystallzucker zu wenig, in 80 Rohzucker und 20 Syrup 0,09 pC. zu viel, in 70 Rohzucker und 30 Syrup 0,43 pC. zu viel, in 60 Rohzucker und 40 Syrup 0,63 pC. zu viel gefunden; bei einer Verminderung des Zuckerzusatzes auf 50, 40 und 30 Th. gegen 50, 60 und 70 Syrup stieg aber der erhaltene Ueberschufs auf 1,31, 2,14 und 2,61 pC. Der letztere ist wahrscheinlich der zunehmenden Zähigkeit der Mischungen, welche ein vollständiges Reinigen des Krystallzuckers durch den mit unkrystallisirtem

Bestimmung  
von Zucker.

schon beinahe gesättigten Alkohol  
Es zeigt sich also, daß Alkohol  
ist zur Analyse von Rohrzucker  
zu 50 pC. Syrup enthalten. Wi  
größer, so muß entsprechend sch  
werden.

Bell schüttelte bei Seinen  
geeigneten Stärke während 2 od  
sigem Pulver von weißem Zucker  
probe mit dem doppelten Gewic  
Alkohol in einer Reibschale zusa  
durch ein gewogenes Filter ab  
waschung 9 Mal in gleicher  
den Zucker auf das Filter brach  
bade und Wägung beenden die  
eine Correction für die im Syru  
derlich.

Unterschei-  
dung von  
Rüben- und  
Colonial-  
zucker.

A. Vogel (1) giebt an, da  
suchungen das spec. Gewicht  
etwas höher gefunden wurde,  
Bestimmungen, welche durch A  
verdrängten Volumens von ganz  
wurden, ergaben, daß die spec  
von 20:19 stehen. Diese Dif  
praktische Unterscheidung wenig  
obachtung, daß Rübenzuckerlös  
höheren Temperatur ausgesetzt  
in Grün überführt oder ganz  
Colonialzuckerlösung muß jede  
werden, bis theilweise Entfärbt  
Vogel läßt es zweifelhaft, ob  
auf einem Gehalt des Rübenzu  
oder an Traubenzucker beruht r

(1) N. Rep. Pharm. XVIII, 164; 1

mit Nef's Reagens meistens Ammoniak nachweisen lasse, das dem Colonialzucker gewöhnlich fehlt.

E. Schaer (1) glaubt die Farbenveränderung des Indigos auf die von E. Mulder (2) gefundene Reduction durch Traubenzucker zurückführen zu können. Er stützt sich darauf, daß das Hinzufügen kleiner Mengen von Alkali die Reaction wesentlich begünstigt, während Salpetersäure selbst nicht nach dem empfindlichen Schönbein'schen (3) Verfahren (mit angesäuertem Jodkaliumkleister und Zink) nachweisbar ist.

A. Vogel (4) empfiehlt die von Hager (5) angegebene Methode zur Prüfung des Glycerins auf Zucker. Er findet jedoch, daß die Molybdänsäurereaction auf Dextrin weniger sicher ist; selbst bei vermehrtem Zusatz des letzteren tritt nur eine wenig charakteristische grüne Färbung ein. Da übrigens Glycerin ohne Wirkung auf alkalische Kupferlösung ist, so kann ein Dextringehalt leicht mit Hilfe dieser nachgewiesen werden. Durch molybdäns. Ammoniak läßt sich ferner auch Gummi auffinden.

Nachweis von  
Zucker und  
Dextrin.

C. Scheibler (6) hat durch Versuche festgestellt, daß sich der Wassergehalt von Stärkemehl in kürzester Zeit und mit einer praktischen Anforderungen genügenden Genauigkeit mittelst Alkohol bestimmen läßt. Er bringt 100 CC. Alkohol von 0,8339 spec. Gewicht bei 15°,5 (90 pC. Tralles) in einer trockenen, mit Stöpsel verschließbaren Flasche mit dem halben Gewichte, 41,7 Grm., der zu untersuchenden Stärkemehlprobe zusammen und läßt beide unter häufigem Umschütteln  $\frac{3}{4}$  bis 1 Stunde in Berührung. Dann

Bestimmung  
des Wasserge-  
halts der  
Stärke.

(1) Aus Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. in N. Jahrb. Pharm. XXXII, 82; Zeitschr. anal. Chem. IX, 279. — (2) Jahresber. f. 1858, 638; f. 1860, 675. — (3) Jahresber. f. 1861, 154. — (4) N. Rep. Pharm. XVIII, 24; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 209. — (5) Jahresber. f. 1868, 896. — (6) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 170; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 473; Dingl. pol. J. CXCI, 504; Chem. News XIX, 297; Bull. soc. chim. [2] XIII, 92.

Bestimmung  
des Wasser-  
gehalts der  
Stärke.

wird der Alkohol abfiltrirt, auf  
bracht und sein spec. Gewicht an  
Hülfe des Senkkörpers bestimmt.  
des Alkohols lässt sich jedoch nicht  
da derselbe dem Stärkemehl das  
pC. zu entziehen vermag. Deshalb  
nach den Daten vergleichender  
spec. Gewichts und genaue Anst  
belle für das jedem pC. Wasser in  
spec. Gewicht des Alkohols. Bei  
der Praxis Aräometer anfertigen,  
Stärkemehl vorhandene Wasserm  
abgelesen und mit Hülfe eines a  
meters bei Abweichungen der V  
Temperatur corrigirt werden kan  
nach diesem Verfahren begehrt, b  
und es ist dasselbe für Stärkeme  
mung (Kartoffel-, Weizen-, Mais-

Nachweis von  
Getreidemehl  
im Stärke-  
mehl.

R. Böttger (1) prüft Arro  
auf eine Beimischung von Weizen  
1 Grm. derselben in einer Por  
destillirtem Wasser übergießt,  
mittelst eines Glasstabes tüchtig  
das Stärkemehl vollkommen kleb  
der mindeste Schaum auf der C  
zeigen, ist jedoch Getreidemehl  
beim Umrühren der siedend h  
blicklich ein starker Schaum, de  
schwindet, sondern so angehäuft  
dichter Seifenschaum erscheint.

Erkennung  
von Verfäls-  
chungen des  
Reismehls.

A. D. van Bastelaer (2) :

(1) Aus Polyt. Notizbl. 1869, 237 in  
Dingl. pol. J. CXCH, 342; Chem. New  
Centralhalle IX, 301 in Dingl. pol. J  
Chem. VIII, 513.

welches in Verdacht steht, mit anderen Mehlsorten verzu sein, in 100 Grm. kaltem Wasser, läßt eine 24 Stunden lang in einer Temperatur von 11 bis 12° unter häufigem Umrühren stehen und filtrirt dann rasch. Dem Filtrat wird nach und nach die gleiche Gewichtsmenge einer gewöhnlichen Temperatur gesättigten Pikrinsäurelösung zugesetzt. Sind nur 2 pC. von Weizen-, Roggen-, Gerst-, Spelz-, Hafer-, Buchweizen-, Erbsen- oder Leinsamen vorhanden, so entsteht ein Niederschlag, der eine Verdickung der Proteinverbindungen der Getreide- und Hülsenfrüchte mit Pikrinsäure zu sein scheint.

H. Reinsch (1) benutzt die beim Kochen mit Wasser eintretende Kleisterbildung zur Nachweisung von geröstetem Mehl in Chocolate. Er erhitzt letztere mit dem zehnfachen Gewicht Wasser zum Kochen, läßt erkalten und filtrirt. Die Schnelligkeit des Ablaufens der Lösung, der Geschmack derselben und die Beschaffenheit des Filtrates geben Anhaltspunkte zur Erkennung der Verfälschung. Reine Chocolate läßt auf dem Filter eine braune Flüssigkeit zurück, welche nach dem Trocknen ein leichtes röthliches braunes, nicht zusammengebackenes Pulver darstellt. Geröstetem Mehl versetzte liefert dagegen einen nur sehr langsam austrocknenden Kleister.

R. Böttger (2) erkennt Mutterkorn im Roggen an der röthlichen Färbung, welche einem gleichen Volumen Essigäther beim Kochen nach Zusatz einiger Krystalle von Oxalsäure ertheilt wird.

Z. Roussin (3) verdunstet Flüssigkeiten, in welchen Gummi und Dextrin aufgesucht werden sollen, bis zur Trockne, setzt das zehnfache Volumen Weingeist von 40°

(1) Aus Fürther Gewerbezeitung 1868, 68 in Zeitschr. anal. Chem. VIII, 514; Russ. Zeitschr. Pharm. VII, 122; Chem. News XIX,

(2) Aus Jahresber. d. phys. Vereins zu Frankfurt a. M. 1867 u. in N. Rep. Pharm. XVIII, 499. — (3) J. pharm. [4] VII, 251; Jahreschr. pr. Pharm. XVIII, 418; N. Jahrb. Pharm. XXXI, 90.

Bestimmung  
von Dextrin  
und Gummi.

zu diesem, wäscht die dadurch entste-  
mit Weingeist von derselben Stärke  
Von dem Rückstande wird 1 Grm. in  
löst, mit 30 CC. Weingeist von 56 pC  
chloridlösung (welche 26 pC. wasserfrei  
und einigen Decigrammen gepulvert  
Nach lebhaftem Umrühren wartet man  
und bringt dann das Ganze auf einen  
schlag wird mit Weingeist von 56 pC  
aus dem Filtrat das Dextrin mit Wei-  
besser 95 pC. gefällt. Nach 24 Stunden  
stehende Weingeist abgegossen, das  
Wasser gelöst und nach dem Eintrocknen  
bade gewogen. Die Verbindung von  
oxyd ist in verdünnter Salzsäure zu  
durch Fällung mit Weingeist von 95 pC  
nach dem Auswaschen ebenfalls mit V  
zu trocknen und zu wägen.

Die Fällung des Gummi's durch Eisen-  
zusatz aus der schwach weingeistigen  
vollständig, daß im Filtrat nur Chlor  
werden kann. Andererseits enthält der  
lösungen abgeschiedene Eisenoxydnied-  
Dextrin, die ganze Menge desselben  
trat. Entsteht schon auf Zusatz von  
ein Niederschlag, so ist die Anwesen-  
wiesen; Trübung des Filtrats bei Zug  
zehnfachen Volumens Weingeist von 1  
denes Dextrin an.

Unterschei-  
dung von ara-  
bischem und  
Senaargummi.

Schlösser (1) prüft arabisches  
schung mit dem wohlfeileren Senaargu-  
Er 3 Grm. in 15 Grm. kaltem desti-

(1) Aus Zeitschr. d. allg. österr. Apotheker  
Jahrb. Pharm. XXXI, 327; Chem. News XX,

portionenweise 30 Grm. Bleiessig unter fortwährendem Umrühren zusetzt und filtrirt. Reines arabisches Gummi filtrirt leicht und im Verlauf einer Stunde werden 18 bis 20 Grm. kaum opalisirendes Filtrat erhalten; der Rückstand auf dem Filter ist nicht mehr flüssig. Werden 6 Grm. Filtrat mit 5 Grm. Wasser gemischt und  $1\frac{1}{2}$  Grm. Ammoniak von 0,96 spec. Gew. zugesetzt, so bleibt die Flüssigkeit nahezu klar. Genau ebenso verhält sich auch Senegalgummi. Senaargummi giebt ein milchiges Filtrat und zwar dauert die Filtration 24 Stunden, bis das Gewicht von 18 bis 20 Grm. erreicht wird, nach welcher Zeit der Rückstand auf dem Filter noch flüssig erscheint. Werden 6 Grm. von dem durch eine zweite Filtration geklärten Filtrat mit 5 Grm. Wasser verdünnt und mit der angegebenen Menge Ammoniak versetzt, so entsteht beim Umschütteln eine weiße gelatinöse Masse. Hierdurch läßt sich auch eine Mischung beider Gummiarten leicht erkennen. Mit Dextrin gemengtes Gummi veranlaßt ähnliche Erscheinungen, wie Senaargummi, Dextrinlösung allein wird aber durch Bleiessig nur getrübt, so daß die geringere Menge des durch das Reagens entstehenden Niederschlags schon auf seine Gegenwart schließen läßt. Characteristisch für dasselbe ist der eigenthümliche Brodgeruch, welcher beim Lösen in heißem Wasser auftritt.

Unterscheidung von arabischem und Senaargummi.

L. Enders (1) trennt die im Bier vorhandenen Bitterstoffe durch Alkohol vom Gummi, durch Aetheralkohol vom Zucker. Er versetzt dann die Lösung derselben in wässerigem Weingeist mit Bleiessig, durch den Lupulin und Hopfenharz gefällt werden. Der Niederschlag ist mit Schwefelwasserstoff zu zersetzen, das Schwefelblei mit Weingeist zu waschen und das Filtrat zur Trockne zu verdampfen. Der Rückstand wird in Chloroform gelöst

Erkennung fremder Bitterstoffe im Bier.

(1) Arch. Pharm. CLXXXV, 225; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 210; Chem. News XX, 168.

nd mit vielem Wasser erwärmt  
 es Chloroforms trennt man die  
 usgeschiedenen Hopfenharz und  
 der Rückstand ist bitter, löslich  
 Chloroform, reagirt in wässriger  
 iesser nach Alkoholzusatz durch  
 Gerbsäure gefällt und giebt mit  
 Lösung keinen Silberspiegel, ist  
 on der Bleifällung wird mit Sch  
 nd dann mit einer wässrigen  
 ersetzt. Entsteht ein Niederschl  
 toffe vorhanden; derselbe wird  
 aus. Bleioxyd eingetrocknet u  
 ocht. Das Filtrat verdampft m  
 mit reinem Aether aus. Ist das  
 em Eintrocknen in Weingeist  
 löslich, durch Gerbsäure, nicht d  
 ntsteht beim Kochen desselben  
 erlösung ein Spiegel, so ist Abs  
 iebt nach dem Anrühren mit ei  
 ei vorsichtigem Wasserzusatz e  
 der in Aether unlösliche Rücksta  
 nd die Lösung durch Wasser  
 urch Gerbsäure, nicht durch Ble  
 ntstehen eines Silberspiegels a  
 leiben desselben auf Quassin ec

A. Facen (1) versetzt rothe  
 hen Gewicht grob gepulverten  
 ach viertelstündigem Umrühren  
 arbe vorhanden, so soll das Fil  
 G. C. Wittstein prüfte

(1) Aus Journ. de méd. de Bruxelles  
 . Pharm. XVIII, 241; Zeitschr. anal.  
 X, 192.



daß reiner Wein aus blauen Trauben nach viertelstündiger Behandlung nur noch blaßroth, nach einer weiteren Viertelstunde hellcitrongelb, wie junger Weißwein, gefärbt erschien. Auch verschiedene Röthweine des Handels verhielten sich ähnlich. Jedoch ergaben mehrere Versuche, daß durch Maceration mit Malvenblüthen tief purpurroth gefärbte Weine im Verlauf einer Stunde ebenfalls entfärbt wurden, woraus folgt, daß der Braunstein für die verlangte Unterscheidung nicht geeignet ist.

Entdeckung  
künstlicher  
Weinfärbung.

Bezüglich der von T. L. Phipson (1) empfohlenen spectroscopischen Untersuchung von Wein auf künstliche Färbungen müssen wir auf das Original verweisen; ebenso wegen der Arbeiten von H. C. Sorby (2), die dieses Thema, im Anschluß an frühere Untersuchungen (3), sehr ausführlich behandeln.

W. Stein (4) hat Reactionen zusammengestellt, welche zur chemischen Erkennung der Farben dienen, welche auf Garne und Gewebe aufgefärbt sind. Da aufgedruckte Farben sich etwas verschieden von diesen verhalten, so wurden sie, sowie die beim Zeugdruck Verwendung findenden, vorerst außer Betracht gelassen. Ebenso wenig ist Stein auf die Ermittlung der Beize eingegangen und hat Reactionen, welche wegen der Beschaffenheit des Beizmittels oder der Art des Schönnens oder Avivirens bei einer Probe andere Resultate liefern können, wie bei anderen, so viel als möglich vermieden. Im Allgemeinen fand sich, daß alle mit Zinn gebeizten Farben an der Faser fester haften, als die mit Thonerde gebeizten, und daß die ohne Beize erzeugten Farben ihren Farbstoff mehr oder weniger vollständig an das bezügliche Lösungsmittel abgeben. Ferner

Erkennung  
von Farben  
auf Geweben.

(1) Chem. News XX, 229; Zeitschr. anal. Chem. IX, 121. —  
(2) Chem. News XX, 279, 294, 304, 314. — (3) Jahresber. f. 1867, 825. — (4) J. pr. Chem. CVII, 321; Chem. Centr. 1869, 586; N. Jahrb. Pharm. XXXII, 160; Zeitschr. anal. Chem. IX, 128; Zeitschr. Chem. 1870, 125.

Erkennung  
von Farben  
auf Geweben.

ergab sich in manchen Fällen halten der Farbstoffe auf der war, was diese Stoffe im is Untersuchung dienten Streifen nach Vorschriften in Vitali färbt waren und diese wurde verglichen. Abschnitte von drate wurden mit 1 bis 2 C keiten in Probirröhrchen bei stark appretirte Stoffe entw gekochten, oder die Luft geist, welcher nach dem s wieder abgegossen wurde, e Veränderungen der Stoffe b tung unter Wasser nach ges Probe auffallend lichter, lichter geworden, so wird si Farbe weiß, gebleicht genau

Der vorliegende Theil c die blauen Farben. Solche w und zwar mit reducirtem l schwefelsäure Sächsischblau entweder durch Zersetzung d Beize), oder durch Beizen l holz, unter Anwendung von Thonerde-Kupfer- und Eisen blau; 5) mit Mischungen v farben.

Küpenblau bleibt unv ganz verdünnter Natronlauge von doppelt-chroms. Kali a zueatz, kalt gesättigter Lösl Weingeist von 80 pC. mit tropfen von rectificirter Sel von 8 pC., endlich durch Ko Es wird in geringer Menge

**dauerndem Kochen mit Essigsäurehydrat, doch erscheint der Stoff unverändert.**

Erkennung  
von Farben  
auf Geweben.

Sächsischblau bleibt unverändert beim Erwärmen mit der Chromlösung, beim Kochen mit Essigsäure, beim Auftropfen von Schwefelsäure (durch Auswaschen wird jedoch nachher der Fleck blasser). Schwefelammonium entfärbt schon bei gewöhnlicher Temperatur, der Stoff erscheint gelb, wird jedoch beim Auswaschen wieder blau, wenn man die Flüssigkeit nicht rasch entfernt. Ferner wird es durch Erwärmen mit verdünntem Natron und durch Auftropfen von concentrirtem citron- bis braungelb, durch saure Chromlösung und Kupferchlorid beim Kochen aber entfärbt. Es wird durch Kochen mit salzs. Alkohol, in geringerem Grade mit Thonerdelösung, abgezogen.

Ohne Beize gefärbtes Cyaneisenblau wird durch Schwefelammonium ganz gebleicht, durch verdünnte Natronlauge und saure Chromlösung nahezu. Salzsäure und Eisensalz erzeugen in der Natronlösung eine Grünfärbung, welche später in einen blauen Niederschlag übergeht. Ein Tropfen concentrirter Schwefelsäure bringt keinen Fleck hervor. Im Uebrigen unterscheidet es sich nicht von dem mit Beize gefärbten. Dieses wird entfärbt durch Erwärmen mit Schwefelammonium, wird rostfarbig durch beide Natronlauge, grün, zuletzt gelb durch einen Tropfen starker Schwefelsäure. Wasser stellt hier die ursprüngliche Farbe, jedoch blaß, wieder her; der Unterschied verschwindet bei Zusatz von etwas Eisenchlorid. Das Verhalten der Natronlösung ist dem derjenigen, welche von nicht gebeizter Farbe herrührt, gleich; der damit behandelte und gewaschene Stoff wird in einer schwach sauren Lösung von Cyaneisenkalium wieder blau. Unverändert lassen das Kaliblau salzs. Alkohol, Chromlösung, Essigsäure und Thonerdelösung.

Holzblau wird durch Schwefelammonium stark verändert; mit Eisen und Kupfersalz gebeizt erscheint dasselbe erst röthlich, dann schmutzigbraun, mit reiner Thon-

Erkennung  
von Farben  
auf Geweben.

erde gebeizt bleibend röthlich. 1  
Stoff und Flüssigkeit roth, ebenso  
Chromlösung entfärbt, Chromlös  
Kochen braun bis schwarz. Ein  
felsäure bringt einen unbestimmt b  
Essigsäure läßt unverändert, färbt  
löstem Hämatoxylin; schwefels. The  
die Flüssigkeit stark blauroth.

Anilinblau (wasserlösliches und  
keine wesentlichen Unterschiede)  
geist, salzs. Alkohol und Essigsäure  
und Thonerdelösung veranlassen  
centrirte Schwefelsäure bringt einen  
rothen Fleck hervor; Wasser stellt  
her, aber blaß, da es sich blau färb  
macht einen braunrothen Fleck, d  
Säure wieder blau wird, ohne Fär  
veranlassen. Verdünntes Natron  
zuerst braunroth, entfärbt endlich  
braunrothe Farbe an. Zusatz vo  
Aenderung hervor, wohl aber stell  
in Stoff und Lösung wieder he  
ändern es nicht.

Bei einer Untersuchung blar  
nun folgender Gang einzuschlagen

I. Man erwärmt mit Weingeist  
Tropfen Salzsäure. A) Werden S  
so ist Holzblau vorhanden. B) B  
die Flüssigkeit färbt sich blau, so ka  
linblau wie Sächsischblau deuten. C  
bleiben unverändert bei Gegenwa  
Cyaneisenblau.

II. Weitere Behandlung der  
B) Durch einen Tropfen concentri  
nicht verändert: Sächsischblau; l  
gefärbt: Anilinblau. C) Wird mit

bleibt unverändert: Küpenblau; während beinahe entfärbt, gelb oder braun wird: Cyaneisenblau.

Erkennung  
von Farben  
am Gewebe.

Zur Bestätigung des Gefundenen kocht man I. A) mit Thonerdelösung: der Stoff wird braun bis schwarz. Durch Kochen mit Thonerdelösung entsteht eine blutrothe Flüssigkeit. I. B) kocht man mit Weingeist oder Essigsäure; beide müssen sich blau färben. Kupferchlorid und Thonerdelösung dürfen den Stoff beim Kochen nicht verändern. Wäre die Flüssigkeit im letzteren Fall blau geworden, so hätte man es mit einem mittelst Indigcarmin und Anilinblau dargestellten (gemischten) Blau zu thun. I. C) erwärmt man mit Schwefelammonium und betropft eine andere Probe mit Schwefelsäure, der Stoff bleibt unverändert. Färbt sich die Flüssigkeit beim Kochen mit Thonerdelösung, so ist auf Küpenblau Sächsischblau aufgefärbt worden. Beim Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol bleibt die Flüssigkeit ungefärbt bei reinem Küpenblau, wird bei Anwesenheit von Sächsischblau oder Anilinblau blau, von Holzblau roth gefärbt. Zur Prüfung auf Anilinblau kocht man 1 bis 2 Minuten mit reinem Weingeist. Die in II. C) erhaltene Lösung wird mit Eisenchlorid versetzt und angesäuert, um die Cyaneisenblaureaction hervorzurufen. Ist der mit Natron behandelte ausgewaschene Fleck farblos geworden, so ist die Farbe ohne Beize erzeugt, ist er rostfarben und wird durch angesäuerte Cyaneisenkaliumlösung kräftig blau, so war mit Eisenbeize gefärbt.

P. Bolley (1) bemerkt zu den von G. Leuchs (2) angegebenen Methoden der Indigoprüfung, daß durch die Behandlung mit Eisenvitriol und Kalkmilch bekanntlich nicht immer aller Indigo reducirt und aufgelöst werde und ferner kein hinlänglich deutliches Merkmal für vollendete Lösung vorliege. Demnach würde schon den für jene Ver-

Bestimmung  
von Indigo.

(1) Aus Schweizer. polyt. Zeitschr. XIII, 175 in Zeitschr. anal. Chem. VIII, 328. — (2) Jahresber. f. 1868, 896.

fahungsweisen nothwendigen vorbereitenden nöthige Sicherheit fehlen.

Erkennung  
von Berliner-  
blau.

J. Nicklès (1) unterscheidet Berliner und Anilinblau mit Hülfe von Fluorkalium, das nicht verändert, während ersteres bei Wasserdampf augenblicklich zerstört wird. Galläpfeltinte durch das schwach angesäuert färbt, während moderne Tinte (mit Indigo) Farbe annimmt.

Erkennung  
von Anilin-  
farben in  
Syrupen.

Vandevyvere (2) fand bei einer Untersuchung rarer Erdbeer-, Johannisbeer- und Himbeersyrupen Handels, daß diese keine Spur von den echten, welche ihnen den Namen geben, sondern nur aus Zuckersyrup, versetzt mit Wein- oder einigen Tropfen der unter der Bezeichnung Johannisbeeressenz bekannten Gemische zu Aether und Aldehyde bestehen. Diese sind mit Anilin- oder Indigo-farben gefärbt und können deshalb zu Gegenstand der Fälschung geben, wenn, wie Vandevyvere nachwies, bis zu 0,025 pC. Fuchsin zugesetzt ist. Derselbe giebt nun folgende Reactionen zur Unterscheidung der Farben ächter und falscher Syrupe. Aechte werden durch Chlor vollkommen entfärbt, während gefälschte ebenfalls, aber unter Entwicklung eines braunen flockigen Niederschlages. Salpetersäure und Salzsäure färben ächte Syrupe gelblich, die künstlichen gelborange; caustisches Kali während erstere schmutzig-grün werden. Essigsäure bewirkt die letztere Aenderung, aber nicht bei dem künstlichen Syrup. Basisch-essigsäure färbt den ächten Syrup einen grünlichen, in gefälschten

(1) Dingl. pol. J. CXC, 341; Bull. soc. chim. Paris XX, 204; N. Jahrb. Pharm. XXXI, 24. — Pharm. d'Anvers 1869, 261 in N. Jahrb. Pharm. XX [4] X, 457.

Niederschlag, ebenso Alaun, bei allmählichem Zusatz von kohlen. Kali. Aldehyd färbt anilinrothe Syrupe blau.

Tardieu (1) hält das Corallin für giftig und glaubt, <sup>Nachweis von Corallin.</sup> daß mit demselben gefärbte Gewebe beim Tragen Krankheitserscheinungen hervorrufen. Um sich sicher zu stellen, daß Corallin und nicht andere rothe Farben vorliegen, benutzt derselbe folgende Reactionen. Corallinrothe Gewebe geben keine Farbe an kaltes, nur wenig an kochendes Wasser ab, dieselbe löst sich aber in kochendem Weingeist, der sich hellroth färbt, während das Gewebe aprikosengelb erscheint. Alkalische Flüssigkeiten bewirken keine Aenderung, Säuren schlagen den Farbstoff in gelben Flocken nieder. Anilinroth wird dagegen durch Ammoniak rasch entfärbt, durch Säuren oder Auswaschen mit Wasser aber wieder hergestellt. Carthaminroth wird durch kurzes Kochen mit Seifenlösung vollständig entfärbt, Murexyd durch Citronsäurelösung schnell gebleicht. Cochenille wird durch Ammoniak violett und färbt dieses hellviolett. Garancinroth allein wird durch schwache Säuren und Alkalien nicht verändert und löst sich nur wenig in den Reagensflüssigkeiten auf.

H. Köhler und G. Zwicke (2) fanden, daß das <sup>Nachweis von Convolvulin und Jalapin.</sup> Convolvulin sich leicht in Alkohol löst und durch Wasser und Aether wieder gefällt wird. Dasselbe ist in Benzin, Petroleumäther und Glycerin ganz unlöslich, Chloroform nimmt eine geringe Menge auf, Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff namentlich in der Siedehitze etwas mehr. Beim Schütteln der alkalischen Lösung geht Convolvulin theilweise in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Amylalkohol, in Spuren in Aether, gar nicht in Benzin oder Petroleum-

(1) Aus Gazette des Hôpitaux 1869, Februar in Russ. Zeitschr. Pharm. VIII, 528; N. Jahrb. Pharm. XXXII, 230. — (2) N. Jahrb. Pharm. XXXII, 1; N. Rep. Pharm. XVIII, 450; Zeitschr. anal. Chem. IX, 481.

Nachweis von  
Convulvulin  
und Jalapin.

Äther über, aus saurer  
form und Amylalkohol.  
wird die mehr oder w  
Jalapin und Gambagiasä  
leumäther von Colocynt  
Durch Benzin wird das  
schwamms, durch Schwe  
und da dasselbe in koblen  
beim Kochen absolut ur  
harz und Colocynthin zu  
nehmen Convulvulin ar  
dasselbe schon in der  
und nach 10 Stunden  
violettbrauner Klümpch  
nach Buttersäure oder R  
das Amaranthroth in sc  
von Salpetersäure mac  
so daß schließlich ein  
Salpetersäure löst ohne  
bleibt ein gelber, in V  
ein Tropfen Schwefelsä  
mit Chlorwasserstoffsäur  
schwer löslicher Rückst  
färbt. Die Auflösung in  
und wird durch Bleizuck  
chlorid, Kaliumeisency  
andere Metallsalze nicht  
kalium und Pikrinsäure.  
zink, Silbersalpeter ruf  
einen Niederschlag, wel  
absetzendem Colvolvulin  
wird nur durch Silberni  
derschlag wird durch L  
ist weder durch Kocher  
aber durch Ammoniak



Das Jalapin löst sich leicht in Alkohol, Aether, Amyl-  
alkohol und Chloroform, schwieriger in Benzin, Schwefel-  
kohlenstoff und Petroleumäther, gar nicht in Wasser und  
Glycerin. Aus alkalischer Lösung geht dasselbe leicht in  
Aether, Amylalkohol, Chloroform, schwerer in Schwefel-  
kohlenstoff, sehr schwer in Benzin und gar nicht in Petro-  
leumäther über, aus saurer Lösung in die drei erstgenann-  
ten leicht, in Benzin nur spurenweise. Durch Petroleum-  
äther wird man also Jalapin vom Agaricusbarz, durch  
Benzin aus saurer Lösung vom Colocynthin und durch  
Petroleumäther aus solcher vom Elaterin trennen können.  
In kohlensauren und doppelt-kohlens. Alkalien ist Jalapin  
durchaus unlöslich, während Aloëharz von diesen aufge-  
nommen wird. Es löst sich in caustischen Alkalien und  
mässig concentrirter Ammoniakflüssigkeit. Concentrirte  
Schwefelsäure löst in der Kälte und die Auflösung nimmt  
binnen 30 bis 40 Minuten eine schöne amaranthrothe Farbe  
an, welche beim Stehen allmähig, bei Wasserzusatz sofort  
unter Abscheidung ölartiger, nach Rautenöl riechender  
Tropfen verblasst. Durch Erwärmen wird die Lösung  
orangeroth. Bichromat fällt erst rothgelb, beim Erhitzen  
gleich gelb; Salpetersäurezusatz bewirkt darauf vollständige  
Entfärbung. Salpetersäure löst unter vorübergehender  
braungelber Färbung in der Kälte langsam, beim Erwär-  
men schnell; beim Eindampfen bleibt ein gelber, in Wasser  
unlöslicher Rückstand, welcher durch concentrirte Schwe-  
felsäure nicht mehr roth gefärbt wird. Chlorwasserstoff-  
säure löst in der Kochhitze schnell auf und es bleibt ein  
brauner, durch Schwefelsäure kirschroth gefärbt werdender  
Körper zurück. Die essigs. Jalapinlösung wird durch  
Bleizucker, essigs. und schwefels. Kupferoxyd, Gold- und  
Platinchlorid, Chlorzink, Chlorbaryum, Kaliumeisencyanür  
und -cyanid nicht gefällt. Alaun erzeugt nur eine opali-  
sirende Trübung, ebenso Tannin. Silbernitrat lässt einen  
weißen, voluminösen, käsigen Niederschlag, der in Salpe-  
tersäure auch beim Kochen unlöslich, in Ammoniak aber

Nachweis von  
Convolvulus  
und Jalapin.

löslich ist, entstehen.

langsam geschwärzt.

fällt Silbernitrat einer  
übrigen Metallsalzen  
oxydul eine weißliche  
Fällung, welche sich  
durch Kalilauge zersetzt.

Die charakteristischen  
zeigen sich also in  
Alaunlösung, salpetersaure  
und concentrirter Schwefelsäure-  
behandlung mit Salpetersäure.

Zur Nachweisung  
Magen- und Darminhalt  
Köhler und Zwick  
Eintrocknen im Wasserbad  
ausgezogen, heißes Filtrat  
sistenz gebracht. Nun  
mit heissem Wasser  
lichweißes, beim Erhitzen  
felsäure roth gefärbt.  
Jalapin und Convolvulus  
scheidung, so wird sie  
Filter gesammelt, aus-  
Behandlung erst mit  
in der Wärme, werden  
ungen ausgezogen.  
trocknet, in Kalilauge  
schüttelt. Ist Convolvulus  
teren über und bleibend  
amorphe Masse zurück  
so löst man in Essigsäure  
aus, trocknet und kühlt  
um. Jetzt ist nur noch  
gegebenen Reactionen  
verdunstet, der Rückstand

handelt, welche das Fett zurückklärt, und die Lösung mit Kalilauge geschüttelt. Das Abgeschiedene wird auf ein Filter gebracht, getrocknet und wiederum mit Aether behandelt. Das beim Verdampfen desselben Zurückbleibende wird mit Kalilauge übergossen und die alkalische Lösung mit Aether oder Amylalkohol geschüttelt. Das von diesen gelöste wird nach dem Eintrocknen wie angegeben auf Jalapin geprüft. Es ließen sich noch 0,06 Grm. Jalapin im Mageninhalt erkennen. Zur Nachweisung von Convulvin in Galle wird der Verdampfungsrückstand vom Alkoholauszuge mit kaltem Alkohol behandelt, um Cholesterin zurückzulassen, die Lösung dann zur Syrupconsistenz gebracht, mit Wasser versetzt u. s. w. Auch bei der Aufsuchung des Jalapins verfährt man auf diese Weise, nur wird die zur Trockniß gebrachte Galle mit Aether erschöpft und dieser Auszug von Cholesterin befreit. Ist Harn zu prüfen, so wird der alkoholische Extract des Verdampfungsrückstandes zur Syrupconsistenz eingeengt und mit dem dreifachen Volumen heißen Wassers versetzt, um Harnstoff und Chlortüre zu entfernen. Der Rückstand kann nach dem Auswaschen gleich in Kalilauge aufgenommen und mit Amylalkohol geschüttelt werden.

Nachweis von  
Convulvin  
und Jalapin.

Schließlich empfehlen Köhler und Zwicke, bei gleichzeitigem Vorhandensein von Convulvin und Jalapin, aus eingetrockneten Leichencontentis erst einen ätherischen und später einen alkoholischen Auszug zu bereiten und beide getrennt weiter zu behandeln.

Sacc (1) hat Versuche mit einer Reihe von Harzen und mit Carnaubawachs angestellt, aus welchen das Folgende hervorzuheben ist. Die Harze weichen von den ihnen ähnlichen festen Fettkörpern dadurch ab, daß sie keinen Fleck auf Papier hervorbringen, erst über 100°

Unterscheidung von  
Harzen.

(1) Ann. chim. phys. [4] XVI, 421; Dingl. pol. J. CXIII, 327; Chem. News XX, 35; Bull. soc. chim. [2] XII, 505.

Unterscheidung von Harzen.

schmelzen, sich schwierig o und, sobald sie mit einem rung kommen, selbst brenn feinem Pulver zerreiben ur angewendet. Beim Erhitze Bernstein, Schellack, Ele Copal, Dammarharz, Cok schmelzen ruhig. In koche Carnaubawachs; Colophoni Masse; Dammar, Schellac zusammen; Copal, Bernst sich nicht. In 80procentige Bernstein unlöslich; Copal Carnaubawachs lösen sich a lack, Sandarack und Mastix stein und Schellack unlösli naubawachs löst sich schw Essigsäure schwillt nur das löst den Schellack leicht, übrigen nicht. In Schwefel und Schellack nicht; Copal Mastix und Carnaubawachs und Colophonium dagegen Bernstein noch Schellack, die übrigen aber gut. Ben und Schellack, schlecht Ele Carnaubawachs und sehr g Mastix. Petroleumäther is Bernstein und Schellack; i mittel für Colophonium, El wachs, ein gutes dagegen f centrirte Schwefelsäure ist in löst aber alle Harze mit mel Dammar mit lebhaft rother ] Carnaubawachs strohgelb, E Sandarack hellbraun, die 1

ohne Wirkung auf Bernstein, Dammar, Schellack, Elemi und Carnaubawachs; Copal, Sandarack und Mastix schwellen in diesem Reagens auf und lösen sich dann; Colophonium löst sich in demselben sehr leicht. Von den Lösungsmitteln wurde das Dreifache vom Volumen des Harzpulvers angewendet; die Einwirkung fand bei einer von 15 bis 22° variirenden Temperatur statt und dauerte 24 Stunden.

St. Martin (1) giebt an, daß unter den Verfälschungen des Pfefferminzöles die durch Copaivaöl die häufigste sei und folgendermaßen erkannt werden könne. Beim Erhitzen mit Salpetersäure wird reines Pfefferminzöl mahagonibraun und bleibt flüssig, enthält es dagegen Copaivaöl, so scheidet sich beim langsamen Erhitzen auf 100° (wobei man sich vor dem Uebersteigen und dem Umhergeschleudertwerden der Mischung zu hüten hat) aus der heißen Flüssigkeit eine butterartige Schicht verharzten Copaivaöles ab und macht das erkaltete Oel gelatinös. Pfefferminzöl-Campher scheidet sich dagegen aus dem mit Salpetersäure behandelten Oele erst beim Erkalten und zwar in Körnern ab.

Nachweis von  
Copaivaöl in  
Pfefferminzöl.

F. Schulze (2) bespricht die jetzt häufig vorkommenden Verfälschungen der Seife mit Kartoffelmehl, welche leicht durch das Mikroskop, besonders bei Zusatz von Jodtinctur, mit Wasserglas, welche beim Behandeln des durch Ausziehen mit heißem Alkohol erhaltenen Rückstandes mit Salzsäure, und mit Wasser bindenden Substanzen, welche durch Bestimmung des Gewichtsverlustes beim Trocknen erkannt werden können. Er macht ferner auf die werthlosen Zusätze, wie von Glycerin, Galle und Harzseife auf-

Analyse der  
Seife.

(1) Aus Bull. gén. de thérapeutique LXXIII, 817 in Arch. Pharm. CLXXXIX, 132. — (2) Aus Landwirthsch. Ann. d. mecklenb. patriot. Vereins 1869, Nr. 2 in Dingl. pol. J. CXCI, 245; Zeitschr. anal. Chem. VII, 511; Chem. Centr. 1869, 556; Arch. Pharm. CLXXXVIII, 13; N. Jahrb. Pharm. XXXI, 116; Chem. News XX, 44; Bull. soc. chim. [2] XIII, 555; J. pharm. [4] XII, 137.

Analyse der  
Seifen.

merksam und giebt dann eine Methode der Werthbestimmung an. Von der Ansicht ausgehend, daß die Wirksamkeit und also der Werth einer Seife nach dem Grade der Leistung zur vollständigen Enthärtung des Waschwassers und der hierauf folgenden Schaumbildung beim Seifenwaschen zu bemessen sei, empfiehlt Er folgendes Verfahren, welches eine gewisse Umkehrung des Principes der Clark'schen (1) Methode zur Bestimmung des Härtegrades des Wassers ist. Von der zu prüfenden Seife wird ein bestimmtes Gewicht in heißem Wasser gelöst, auf ein bestimmtes Volumen verdünnt und diese Lösung aus einer Burette mit einer gemessenen Menge Kalklösung von bestimmtem Gehalt zugesetzt, bis sich nach starkem Schütteln ein Schaum bildet, der binnen 5 Minuten nicht zusammensinkt. Die Menge der weniger Seifenlösung hierzu verbraucht wird, um so viel ist die Seife. Man berechnet schließlich, wie viel Gewichtstheile der untersuchten Seife auf 1 Gewichtstheil Kalk kommen.

Von festen Seifen wurden 5 Grm. zu 200 CC. Lösung, Schmierseifen 5 Grm. zu 100 CC. Lösung verwendet. Die Kalklösung, welche im Liter 1,6 Grm.  $\text{CaO}$  enthalten, wurden jedesmal 3 CC. abgemessen, mit 20 CC. Wasser und etwas Sodalösung versetzt. Bei zwölf Proben mit Seifen verschiedener Herkunft ergaben sich nach dem Verfahren für 1 Th.  $\text{CaO}$  zwischen 19,8 und 61,4 liegende Mengen als zur Schaumbildung erforderlich.

A. Span (2) hat eine ausführliche Abhandlung über die quantitative Analyse der Seifen veröffentlicht. Er erwähnt zuerst, daß nach den bisher üblichen Methoden häufig die Summe der gefundenen Bestandtheile nicht der Gewichtsmenge der in Arbeit genommenen Substanz entspricht. Man müßte demnach eine Untersuchungsmethode

(1) Jahresber. f. 1850, 608; vgl. Pons, Jahresber. f. 1861.  
— (2) Dingl. pol. J. CXCIII, 408; Zeitschr. anal. Chem. IX, 2

Anwendung bringen, welche gestattet, die Substanzen, <sup>Analyse der Seife.</sup> welche zu dem angedeuteten Fehler Veranlassung geben, im (etwa bei  $110^{\circ}$ ) getrockneten Zustand zur Wägung zu bringen. Er zerlegt nun gewogene Mengen der zu untersuchenden fein geschabten Seife, während eine Parallelprobe zur Bestimmung des Wassergehalts getrocknet wird, in einem Scheidetrichter nach gcschehener Auflösung in Wasser mit Normalschwefelsäure und nimmt durch Schütteln mit Aether die abgeschiedenen Fettsäuren auf, welche nach der Verdunstung desselben und bei  $110^{\circ}$  bis zur Constanz im Gewicht ausgetrocknet zur Wägung gelangen. Auf 1 Grm. Seife werden 50 CC. Wasser, 5 CC. Schwefelsäure und 50 CC. Aether verwendet; die Aetherlösung ist nach dem Abfließen der unteren Flüssigkeitsschicht zwei- oder dreimal mit Wasser zu waschen. Directe Versuche haben gezeigt, daß der in der wässerigen Flüssigkeit gelöste Aether keine Fettsäuren in dieselbe einführt. Man übersättigt nun die saure Lösung mit Ammoniak, verdunstet, trocknet gleichfalls bei  $110^{\circ}$  und wägt. Durch Glühen, Behandeln mit festem kohlen. Ammon (nöthigenfalls Bestimmung der in dem gewogenen Rückstand enthaltenen Schwefelsäure) erfährt man die Menge des vorhandenen Alkali's, eventuell das Verhältniß zwischen Kali und Natron, wenn außerdem das in Wasser Unlösliche bestimmt wird. Selbstverständlich hat man einem Gehalt an unorganischen Einmengungen, Chlornatrium, schwefels. oder kohlen. Alkali gehörig Rechnung zu tragen. Ist nun die Menge des Glührückstands und des darin enthaltenen Alkalisulfats bekannt, so weiß man, wie viel Schwefelsäure bei der Zerlegung der Seife im Ueberschuß vorhanden war, und folglich, wie viel schwefels. Ammoniak man im Abdampfungsrückstand erhalten muß. Dieser Betrag, zu dem Glührückstand hinzuaddirt, müßte das Gewicht des Trockenrückstands bei  $110^{\circ}$  wiedergeben, falls kein anderer, bei dieser Temperatur beständiger, in der Glühhitze aber entweichender Körper vorhanden wäre.

Analysen der  
Seife.

Man erhält nun bei den Seifen des Handels, oft sehr beträchtlichen Ueberschüssigkeitsrückstände, der das Maß der besprochenen Allgemeinen organischen Substanz bildet. Die Natur derselben kann man aus dem Wechsels mit der Seifensorte nicht wohl angeben. In den untersuchten Glycerin kein vorwiegender Bestandtheile. Nach dem Ausziehen des Eindampfes mit Alkohol erhält man bei der Verdunstung eine schwierig einzutrocknende braun gelbe Masse, die meistens einigen Stickstoff enthält und bei der Verbrennung Rücklassung von Kohle verläßt. Sie am Besten als fremde organische Bestandtheile führen, da sich ihr die absichtlichen Zusätze, Leim, Traganth, Galle u. s. w. beigemengt. Von Span für die Berechnung von Seife. Seiner Methode gegebenen Formeln mit Original verweisen.

Joffroy (1) trocknet 50 Grm. Seife und setzt dann 12,5 Grm. in fein gesiebter Luft aus, um vorhandene caustische Ammoniumsäure überzuführen. Er trocknet die Masse und löst sie darauf in starkem Alkohol. Der Rückstand wird durch Wägung verschiedener Alkalisalzen, welche derselbe enthält, durch Titrirung die Menge der in die Lösung vorhandenen Alkalien gefunden; das Gewicht der Chlorverbindungen und Aus der alkoholischen Lösung werden verdunstet wie gewöhnlich durch Zersetzen die fetten Säuren abgeschieden und abgemessen.

(1) Aus *Moniteur scientif.* 1869, November in *Zeitschr. anal. Chem.* IX, 282. (Ist im *Monit. sc.* zu finden.)



bildeten Chloralkalien bestimmt. Um unverseiftes Fett zu <sup>Analyse der Seife.</sup> ermitteln, werden 10 Grm. Seife mit Salzsäure behandelt, die abgeschiedenen Fettsubstanzen mit Baryt verseift und mit Alkohol ausgezogen. Derselbe löst nur unverseift gewesenes Fett. Aus 5 Grm. scheidet Joffroy ferner die Fettsäuren mit Schwefelsäure ab, um aus Schmelzpunktbestimmungen annähernde Schlüsse auf die Natur derselben zu machen. Er giebt ferner eine zweite Methode der Analyse an, welche darin besteht, daß 1 Grm. Seife mit Aether und Essigsäure behandelt und die entstehende Aetherlösung zur Ermittlung des Fettsäuregehalts, die Essigsäurelösung zur Alkalibestimmung auf bekannte Weise verwendet wird.

H. Hager (1) schlägt zur Abscheidung des Paraffins <sup>Nachweis von Paraffin in Wachs.</sup> aus damit verfälschtem Wachs vor, eine Probe von etwa 2 Grm. mit einer Lösung von 1,5 Grm. Kalihydrat in 4 bis 5 Grm. Wasser unter Schütteln kurze Zeit gelinde zu kochen und die bis nahe zum Erstarren des Wachses abgekühlte Mischung mit 6 bis 8 Grm. Petroleumäther zu behandeln. Aus der durch Schütteln entstehenden Emulsion scheidet sich der Petroleumäther erst ab, wenn man einen Ueberschuß von wässeriger Bleizuckerlösung hinzusetzt. Ein Theil des Paraffins ist im Petroleumäther gelöst und wird mit demselben abgegossen, der Rückstand wiederum mit Petroleumäther geschüttelt und decantirt und dies wiederholt, bis ein Tropfen der Aetherlösung keinen Fettfleck mehr auf Papier hinterläßt. Die vereinigten Lösungen werden in einem hohen Gefäß, da sie sich in flachen über den Rand ziehen und dadurch Verlust herbeiführen, eingedampft. Der Rückstand, den reines gelbes Wachs bei diesem Verfahren liefert, beträgt 14 bis 16 pC.; was

(1) Aus Pharm. Centralh. 1869, 51 in N. Jahrb. Pharm. XXXI, 286; Russ. Zeitschr. Pharm. VIII, 241; Zeitschr. anal. Chem. IX, 183 u. 419; Chem. News XIX, 310.

Nachweis von  
Paraffin in  
Wachs.

mehr gefunden wird, ist als Paraffin bringen. Durch vorsichtiges Erwärmen Schwefelsäure kann auch das so abgeleitet vollständig rein dargestellt und erhalten werden. Anhaltspunkte für die Erkennung Wachs finden sich schon in der Seife und der beim Kneten zwischen den Fingern geringen Klebrigkeit. Auch wird das Paraffin deutlich niedriger gefunden, wie bei reinem Paraffin bei 20° 0,965 bis 0,975 zeigt. Es kann zur Auffindung einer anderen Verunreinigung mit japanischem Wachs dienen, welches ein spezifisches Gewicht, 0,990 bis 1,012, hat.

Analysen der  
Milch.

E. H. v. Baumhauer (1) bespricht verschiedene bis jetzt angewendeten Methoden zur Analyse der Milch. Er verwirft zunächst die Methode, welche mit Hilfe von Aräometern geschieht, als Lösung von Substanzen, welche schwerer sind als Wasser, einen weit leichteren Niederschlag suspendirt enthält und deshalb ein mittelmäßiges spezifisches Gewicht zeigt, welches nach Entfernung eines Theils durch Wasserzusatz wieder ausgeglichen wird. Gegen die Verwendung der Aräometerbestimmungen ist ferner einzuwenden, dass der Dichtungscoefficient der Milch unbekannt ist, wegen der wechselnden Mengen gelöster Stoffe. Man wäre also gezwungen, immer bei derselben Temperatur zu arbeiten. Ferner kann die Methode, welche an den nicht eintauchenden Theilen der Milch gelangt, Fehler veranlassen, welche bis zu 5 pC. entsprechen. Bei Vergleich

(1) Arch. néerland. IV, 239; Zeitschr. a. Dingl. pol. J. CXCIV, 178; N. Rep. Pharm. Contr. 1870, 203.

von einem Chevallier'schen Galactometer, und ein Geissler'sches Aräometer mit Bestimmungen der Wägung ergaben sich große Abweichungen, besonders bei nicht abgerahmter Milch. Es können sich die Kugeln, welche ein Bestreben haben aufwärts zu steigen, an das eingetauchte Instrument hängen und so dessen Angabe unrichtig machen. Bei abgerahmter Milch steht das Gewicht zudem in keinem bestimmten Verhältnisse zur Summe der gelösten Bestandtheile, da die relativen Massen derselben wechseln. Versuche bewiesen auch, daß zwischen den Angaben des Cremometers oder Lactoscops und dem Gehalte der Milch an durch Aether ausziehbarem Fett sehr wenig Beziehung stattfindet. Wurde ein Cremometer mit nicht geschüttelter Milch, ein zweites mit derselben Milch, welche aber eine Minute, ein drittes mit solcher, welche zwei Minuten geschüttelt war, gefüllt, so schwanken die Angaben dieser Instrumente zwischen 6 und 10 Raumprocenten. Es erklärt sich dies aus dem Einflusse, den die Bewegung auf die Art der Abscheidung der Fettkugeln hat.

Baumhauer wendet sich dann, wie bereits früher, gegen die Methoden, welche die Bestimmung nur einer der Bestandtheile der Milch bezwecken. Da der relative Gehalt an allen Bestandtheilen sehr schwankend ist, so muß sich die Beurtheilung einer Milch natürlich auf die Bestimmung von mehreren stützen. Er empfiehlt deshalb eine Methode, welche gestattet, außer der Summe der flüchtigen Bestandtheile den Gehalt an Fett und, in zweifelhaften Fällen, an Zucker oder Casein zu ermitteln, und wiederholt die Beschreibung des Verfahrens.

Heeren (2) verurtheilt ebenfalls den Gebrauch des Cremometers, da Er findet, daß sich immer nur ein

(1) Jahresber. f. 1861, 873. — (2) Dingl. pol. J. CXCH, Chem. Centr. 1870, 304; Chem. News XX, 203.

Analyse der  
Milch.

des vorhandenen Fettes als Rahm zur Oberfläche der Milch begiebt, so daß nicht selten bis zu 40 pC. fehlerhafte Resultate erhalten werden. Er weist ferner nach, daß die Undurchsichtigkeit der Milch von der GröÙe der Fettkügelchen abhängt, und daß deshalb alle optischen Milchproben (1) verschiedene Werthe für einen völlig gleichen Fettgehalt liefern müssen, je nachdem die Milch vorher theilweise entrahmt (von den gröÙeren Fettkügelchen befreit) war, oder nicht. Eine Differenz zwischen der optischen und chemischen Prüfung läÙt auf stattgehabte Abrahmung schließen, da bei intacter Milch fast völlige Uebereinstimmung beobachtet wurde.

Analyse des  
Harns.

S. Schenk (2) hat die Harnstoffbestimmung nach Liebig's (3) Methode einer Prüfung unterworfen. Voit (4) hatte schon gefunden, daß die Resultate derselben nicht vollständig mit dem Stickstoffgehalt des Harns, welcher durch Verbrennung mit Natronkalk gefunden wird, übereinstimmen. Schenk beobachtete nun, daß schon beim Vermischen des Harns mit Barytwasser Ammoniak frei wird (5), daß ferner beim Eindampfen des Harns Ammoniak entweicht, und daß ein Verlust an letzterem bei dem Vermischen mit Natronkalk unvermeidlich ist. Er setzte deshalb zum Harn einige Krystalle reiner Weinsäure hinzu, vermischte denselben mit ausgeglühtem Quarzsand und trocknete ihn darauf im Vacuum ein. Mit großer Vorsicht ausgeführte Verbrennungen mit Natronkalk oder Kupferoxyd gaben Resultate, welche von den durch Titirungen nach Liebig's Verfahren erhaltenen in den meisten Fällen erheblich abwichen. In acht Versuchen lieferte die Verbrennung von 10 CC. Harn viermal 0,01 bis 0,021 Grm.,

(1) Jahresber. f. 1868, 714; f. 1867, 882. — (2) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LIX, 162; Wien. Anz. 1869, 27; Zeitschr. anal. Chem. IX, 423; Chem. Centr. 1870, 15; Instit. 1869, 144. — (3) Jahresber. f. 1858, 690. — (4) Jahresber. f. 1857, 568. — (5) Vgl. Brücke, Jahresber. f. 1868, 869.

einmal 0,001 Grm. Stickstoff mehr, dreimal aber 0,009 bis <sup>Analyse des Harns.</sup> 0,014 Grm. weniger als die Titrirung. Bei der Umrechnung auf die in 24 Stunden producirte Harnmenge wird Liebig's Methode also, wenn 1000 CC. Harn vorhanden sind, in einem Fall 1,4 Grm. Stickstoff zu viel, ein anderes Mal 2,1 Grm. zu wenig angeben. Nach Voit's Angaben entsprechen aber 3,4 Grm. Stickstoff 100 Grm. eiweißhaltiger Substanz, respective Fleisch; für die erwähnten Differenzen werden also 29,4 Grm. zu viel oder 61,76 Grm. zu wenig in Rechnung kommen. Bei Versuchen mit Menschen oder Thieren werden nun 5 Grm. Zu- oder Abnahme vom Körpergewicht noch mit Sicherheit ermittelt, weshalb Liebig's Methode für Stoffwechselversuche nicht ausreichend erscheint.

Vergleichende Bestimmungen nach den Methoden von Heintz (1), Liebig und durch Verbrennung ergaben, daß die erstgenannte regelmäßig kleinere Zahlen liefert, als die beiden übrigen. Da es nun wahrscheinlich ist, daß dieselbe richtige Resultate für den Harnstoff, der noch als solcher im Harn enthalten ist, giebt, so müssen die nach Liebig's Methode gefundenen zu groß sein, also nicht bloß den Harnstoffgehalt anzeigen.

G. Bouchardat (2) zerlegt salpeters. Harnstoff durch nascirenden Wasserstoff und berechnet die Menge desselben aus dem Gewicht der frei werdenden Kohlensäure. Er bringt die Lösung des Harnstoffs (oder mit basisch-essigs. Blei behandelten Harn) in einen Kolben von 200 CC. Inhalt zu einer ungewogenen Quantität Zink und setzt einen Stopfen mit doppelter Durchbohrung auf, welcher eine Trichterröhre mit verengter Spitze und ein Ableitungsröhr trägt. Letzteres wird mit dem Absorptionsapparat, welcher aus einem Gefäß mit Schwefelsäure, einem U-Röhr mit Chlorcalcium und einem Kaliapparat besteht, verbunden.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 991. — (2) Monit. scientif. XI, 640.

**Analyse des Harns.** Man gießt nun zuerst etwas Salpetersäure dem gleichen Volumen Wasser vermisch das Trichterrohr. Die Gasentwicklung und man hat dieselbe nur gegen das Ende durch gelindes Erwärmen zu unterstützen. Die Gasentwicklung ist natürlich der das Kugelrohr fülle durch Luft zu verdrängen.

W. V. Harcourt (1) erkannte, daß die Menge, welche durch Zusatz von Salzsäure aus dem Urin abgeschieden wird, sich durch Verdampfen stark vermindert, während sie sich durch vorsichtiges vorausgehendes Eindampfen erhöht. Die Gewichtsschwankungen in einer Reihe von Bestimmungen waren so groß, daß in den äußersten Fällen viel Harnsäure aus dem eingedampften Urin verloren gehen konnte. (Noch größer waren die Schwankungen bei Anwendung von Salpetersäure.) Deshalb ein Viertel der in 24 Stunden gesammelte Menge zu jeder Bestimmung, concentrirte man auf 100 Grm. und setzte  $\frac{1}{10}$  des angewandten Urins von einer Mischung aus gleichen Theilen Salzsäure und Alkohol hinzu. Der Niederschlag wurde zuerst mit Methylalkohol, dann mit gleichen Theilen Salzsäure und Wasser ausgewaschen. Auf diese Weise wurde die Harnsäure in ganz krystallinischem Zustand erhalten und verschiedene Bestimmungen in völliger Uebereinstimmung.

Später modificirt Harcourt (2) die folgende Weise. Er neutralisirt den dritten Theil des Harns von 24 Stunden, wenn sauer, mit Kali, wenn alkalisch mit Salzsäure, dann verdunstet er und setzt 15 Grm. Salzsäure zugleich

(1) Chem. News XX, 171. — (2) Rep. Br. Assoc. 1872.

Alkohol hinzu. Nach der Abscheidung wird decantirt und <sup>Analyse des Harns.</sup> zuerst mit Alkohol, dann mit Essigsäure, welche mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt wurde, ausgewaschen.

H. Byasson (1) macht Angaben über die Bestimmung der freien Säure, der Harnsäure und der Phosphorsäure im Harn, unter welchen nur die über Herstellung zum Titriren dienender Uranlösung neu sind. Er löst Urannitrat in Aether, filtrirt, überläßt die Lösung an einem dunklen Orte der Verdunstung, gießt die milchige gelbliche Mutterlauge ab und behandelt das ausgeschiedene Salz nochmals in gleicher Weise. Endlich krystallisirt Er dasselbe aus destillirtem Wasser um, löst 7,0985 Grm. zu 1 Liter, setzt einige Tropfen Kalilösung und dann so viel Essigsäure hinzu, bis der Uranoxydniederschlag wieder gelöst ist. Diese Lösung soll sich (auch am Licht) über Jahr und Tag halten.

O. Schultzen (2) giebt zur Bestimmung von oxalsaurem Kalk dem frisch entleerten, mit Ammoniak alkalisch gemachten Harn etwas mehr Chlorcalcium zu, als zur vollständigen Fällung der Phosphorsäure erforderlich ist und verdampft auf ein kleines Volumen. Nach Zusatz von starkem Weingeist und zwölfstündigem Stehen wird filtrirt, mit Weingeist völlig ausgewaschen und durch Behandeln mit Aether eine Spur Fett entfernt. Es bleibt ein gelbliches trockenes Pulver zurück, das aus schwefels. und harns. Alkalien, phosphors. und oxals. Kalk besteht. Dasselbe wird erst mit Wasser, dann mit verdünnter Essigsäure ausgezogen, der Rückstand in Salzsäure gelöst und nach dem Filtriren durch Ammoniak und Essigsäure im Ueberschuß gefällt. Der oxals. Kalk wird durch phosphors. Natron in Lösung gehalten, weshalb der Alkohol-

(1) Aus Pharm. Centralhalle IX, Nr. 41 in Russ. Zeitschr. Pharm. VIII, 30. — (2) Aus Arch. f. Anat., Physiol. u. wissensch. Med., 1868, 719 in Chem. Centr. 1869, 559; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 521.

**Analysen des Harns.** auszug des Verdampfungsrückstand calcium zugesetzt wurde, stets Oxalsäure als Natronsalz, enthält. Eine Reihe von Versuchen für Menschenharn 0,1 Grm. oxalsäure für die 24 stündige Ausscheidung; bei catarrhalis bis zu 0,5 Grm.

C. Neubauer (1) bemerkt bei längerer Zeit einer ähnlichen Methode 200 bis 400 CC. zuvor filtrirten Harn eine genügende Menge Chlorcalcium Essigsäure bis zum Verschwinden Niederschlags. Nach 24 Stunden ist der Niederschlag vollständig mit Harnsäure abgeschieden, gewaschen, in Salzsäure gelöst und geschichtet mit verdünntem Ammoniumhydroxyd. Verdünnen, mit Ammoniak und Essigsäure fällt, daß die Ausscheidung in schönen krystallinen Krystallen erfolgt. Neubauer mit negativem Resultat auf Oxalsäure noch zweifelt, ob dieselbe zu den Nierenprodukten desselben gehört.

Winogradoff (2) fand, daß bei diabetischem Harn bei der Bestimmung nach Neubauer's (3) Methode störend daher den Zucker dadurch, daß Hefe in Gährung versetzte, nach demselben Verfahren auf den Kreatininstoff ausübt. Ihm sowohl, wie C. Neubauer, sich auch dieses modificirten Verfahrens Schwierigkeiten, das Kreatinin

(1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 521. — XXVII in Zeitschr. anal. Chem. VIII, 100 1868, 828. — (4) Medicin.-chem. Unters. I VIII, 100.



Es fanden sich entweder krystallinische Beimengungen (Zuckerkochsalz?), oder ein amorpher phosphorhaltiger Körper (Zinkverbindung der Glycerinphosphorsäure?) in demselben. Analyse des Harns.

Moers und Muck (1) prüften Harn auf Milchsäure (bei Osteomalacie) auf folgende Weise. Sie machten frischen Harn mit Kalkmilch schwach alkalisch, kochten, filtrirten und verdampften im Wasserbade zur Syrupconsistenz. Der Rückstand wurde mit Alkohol ausgezogen und das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Nach Entfernung des ausgeschiedenen Gypses wurde stark concentrirt, dann Wasser und Zinkoxyd zugegeben. Vom Ueberschuß des letzteren mußte abfiltrirt und nach dem Eindampfen das milchs. Zink mit Alkohol ausgezogen werden. Durch Verdunstung erhielten Sie darauf für die mikroskopische Untersuchung geeignete Krystalle desselben.

C. Méhu (2) bespricht die zur Bestimmung von Eiweiß, namentlich im Harn, üblichen Methoden und fügt zu diesen eine neue hinzu. Bei der Abscheidung durch Wärme allein (war alkalische Reaction vorhanden, nach schwachem Ansäuern mit Essigsäure) ist zunächst wirkliches Kochen erforderlich. Wenn sich hierdurch auch die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeit klar erhalten läßt, so bleibt immer das Auswaschen des ersteren schwierig, lang dauernd und unvollständig, so daß genaue Resultate nicht erzielbar sind. Die so häufig zur Nachweisung von Eiweiß dienende Salpetersäure kann nicht zur quantitativen Bestimmung gebraucht werden, da man nie weiß, wie viel von ihr zur Fällung erforderlich ist. Durch überschüssige Säure wird letztere aber nicht vollständig; kocht man,

(1) Aus Deutsch. Arch. f. klin. Med. V, 486 in Zeitschr. anal. Chem. VIII, 520. — (2) J. pharm. [4] IX, 95; Chem. Contr. 1869, 236; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 522; N. Rep. Pharm. XIX, 178; N. Jahrb. Pharm. XXXI, 224; Chem. News XX, 215.

Analysen des  
Harns.

oder wartet längere Zeit, so bilden sich Körper (Xanthoproteinsäure). Die zunehmenden Filter werden beim T ändern ihr Gewicht, auch wenn m Obwohl die Harnsäure mit niede kaum die Hälfte von mit Urin v Salpetersäure wieder erhalten, d Auswaschen in dem Grade löslich gehalt der Flüssigkeit abnimmt.

Nach vielen Versuchen mit fand Méhu, daß sich die Bestin einer Mischung von gleichen Th licher Essigsäure und 2 Th. Alko lassen. Auf 100 Grm. eiweißsha 2 CC. Salpetersäure und 10 CC wendet. Der Niederschlag läßt wird erst mit Wasser, welchem setzt wurde, dann mit alkoholhaltig und schließlich bei 110° getrockn keine Verbindung mit dem Eiweiß erfordern so wenig Zeit, daß de säure sich erst beim Stehen des Letzteres erscheint oft trüb von durch Alkoholzusatz wieder kla säure weg, so scheiden sich Salze aus dem Harn ab. Das Eiweiß gefällt, daß beim Verbrennen n bleibt. Aus diesem Grunde wur rückstand entsprechenden Menge 6 bis 7 pC. Asche giebt, nach durch die Abscheidung mit Pher wiegende Mengen, die höchstens säure einschließen, erhalten. muß man sich durch Verdünnen daß entstehende Trübungen wi von Phenylsäure herrühren.

C. Schacht (1) fand, daß Méhu's Reagens in Harn Analyse des Harna. mit geringem Eiweißgehalt keine sofortige Fällung erzeugt; zur Absonderung des Niederschlags aus 100 CC. von einem diabetischen Harn, welche nach gewöhnlichem Verfahren 0,021 Grm. Eiweiß lieferten, waren 12 Stunden erforderlich und das erhaltene Gewicht betrug 0,025 Grm.

C. Gerhardt (2) beobachtete das Vorkommen verschiedener Eiweißarten im Harn von Nierenkranken. Der Harn von mehreren derselben gab weder beim Versetzen mit Salpetersäure, noch beim Kochen Niederschläge, wohl aber durch Zusatz von Alkohol. Die erzeugte Fällung war zum Theil in Wasser löslich und die wässrige Lösung trübte sich beim Kochen; Salpetersäure löste den Niederschlag auf, jedoch traten die übrigen Eiweißreactionen mit der größten Deutlichkeit ein.

W. Schmidt (3) stellte Versuche mit Albuminaten Reactionen veränderter Albuminate. an, welche durch Wasser bei mehrstündigem Erhitzen auf 150° verändert waren. Coagulirtes Serumeiweiß gab nach fünfständiger Digestion eine höchst schwach alkalische Lösung, welche filtrirt nicht durch Alkohol oder Kochen, wohl aber durch schwefels. Kupfer, essigs. Blei, Quecksilberchlorid, verdünnte Schwefelsäure und Essigsäure gefällt wurde und mit Millon's Reagens eine deutliche Reaction zeigte.—Nach Wurtz dargestelltes Serumeiweiß lieferte durch achtzehnstündige Erhitzung eine klare neutrale Lösung (die Substanz war nicht geschwärzt); Alkohol verursachte keine Fällung, wohl aber Essigsäure, deren Ueberschuß wieder lösend wirkte. Millon's und Fehling's Lösungen gaben schöne Reactionen, NO<sub>5</sub> ein im Ueberschuß unlösliches Präcipitat. Die Flüssigkeit diffundirte gegen Wasser weder Albumin noch Pepton und enthielt Spuren

(1) Arch. Pharm. CLXXXIX, 19. — (2) Aus Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1869, 174 in Zeitschr. anal. Chem. VIII, 520. — (3) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 130.

Reaktionen  
veränderter  
Albuminate.

von Ammoniaksalzen. — Casein ausgefällt wurde fünf Stunden mit Wasser von  $135^{\circ}$  ausgesetzt. Der Inhalt der Röhre am Boden zerflossene und fest adhärir überdeckt von einer Harngeruch zeigenden und deutlich sauren Flüssigkeit, die verdünnt wurde, sich aber durch Millon's Reagent in Alkohol behandeltes Fibrin zeigte nach Erhitzung Gasentwicklung und lieferte eine saure Flüssigkeit von etwas saurer Reaction gequollen. Es entstand eine Fällung unlöslich bei Wasserzusatz, keine Fällung durch starke Ferrocyankalium und Reactionen von Millon und Fehling, mit Kupfer, Quecksilberchlorid, Salpetersäure. Gewöhnliches trockenes Fibrin gab während der Einwirkung eine der vorigen ähnliche so wie ein weißes Pulver. Die Alkohollösung beim Verdünnen wieder; Kochen bewirkte keine Klärung, der etwas trüben Flüssigkeit gab sehr starken Niederschlag, Salpetersäure Hitze gelb löslichen. Alle noch angegebenen Fällungen, ebenso Kohlensäuretrübung mit verdünntem Kali nicht beobachtet in Salzsäure von 0,1 pC.; Leucin nicht nachweisbar. — Frisches Fibrin gab ganz ähnliche Resultate, nur löste es sich durch Salpetersäure nicht im Ueberschuss, bei dem durch Bleizucker hervorgerufene Fällung. Die Lösung diffundirte nicht und enthielt kein Leucin (nach der Nessler'schen Probe). — Auf Digeriren von fibrinoplastischer Substanz wurde eine gelbliche Lösung erhalten, welche keine Reactionen zeigte, nur wurde keine Fällung bewirkt.

In keinem dieser Versuche wurde die Bildung von eigentlichen Peptonen beobachtet; die saure Reaction nahm mit der Dauer des Erhitzens zu, während Meissner das Umgekehrte, Rückkehr zur alkalischen Reaction, angiebt.

Ph. Owsjannikow (1) empfiehlt eine Lösung von Fremy's Osmiamidverbindung (1 Grm. in 1000 CC. Wasser) zur Färbung thierischer Gewebe für mikroskopische Untersuchungen. Reagens für  
thierische Ge-  
webe.

Koschlakoff und S. Bogomoloff (2) fanden, daß auf 0° abgekühlte Lösungen von Oxy- und Kohlenoxydhämoglobin beim Einleiten von Ammoniak allmählig gelblichbraun und endlich braungrün gefärbt werden und keine Absorptionsstreifen mehr zeigen. Alkalische Hämatinlösungen bekommen durch Ammoniak eine Orangefärbung; der Absorptionsstreifen verbleicht, im grünen Theil des Spectrums erscheint ein breiter aber diffuser Schatten und nach einiger Zeit fällt ein amorpher Niederschlag zu Boden. Dieser löst sich in Essigsäure und die Lösung zeigt den Streifen des sauren Hämatins. Arsenwasserstoff färbt Oxyhämoglobinlösungen erst gelbbraun, dann grünbraun, die Absorptionsstreifen verschwinden allmählig und an ihre Stelle tritt der Streifen des reducirten Hämoglobins, wobei die Lösung etwas roth wird. Am nächsten Tage verliert sich der letztere Streifen wieder. Kohlenoxydhämoglobin wird durch Arsenwasserstoff schmutzig-grün gefärbt und die Absorptionsstreifen werden vernichtet. Bei der Wirkung des Arsenwasserstoffs auf alkalische Lösung von Hämatin geht die Farbe allmählig in Roth über und man bemerkt zwei Absorptionsstreifen des reducirten Hämatins; Schütteln mit Luft ruft die Farbe des alkalischen Hämatins hervor, nach einigen Augenblicken fängt aber die Lösung Verhalten der  
Blutpig-  
mente.

(1) N. Petersb. Acad. Bull. XIII, 466; J. pr. Chem. CVIII, 186; N. Rep. Pharm. XIX, 684. — (2) Aus Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1868, 609 in Zeitschr. anal. Chem. VIII, 228.

an sich rasch zu röthen und diesen Wechsel kann man etwa zehnmal erfolgen lassen. Bei längerem Durchleiten von Arsenwasserstoff wird die alkalische Lösung braun und scheidet zuweilen am nächsten Tage stahlgraue Arsenkrystalle ab. Nach dieser Zeit sind keine Streifen mehr zu entdecken, doch läßt sich durch ammoniakalische Lösung von weins. Eisenoxydul die Gegenwart des Hämatins beweisen. Die Streifen des reducirten Hämatins sind noch bei weit größerer Verdünnung zu erkennen, als die des alkalischen oder sauren, und hierdurch konnte man sich immer überzeugen, daß trotz der Einwirkung des Arsenwasserstoffs ein Theil des Hämatins unverändert blieb. Die Wirkung des Antimonwasserstoffs ist mit der der Arsenverbindung identisch.

Reaction auf  
Tyrosin.

M. v. Vintschgau (1) hat die Hoffmann'sche (2) Tyrosinreaction einer Untersuchung unterworfen. Er fand, daß kalt gesättigte wässerige Tyrosinlösung durch Ueberschuß von salpeters. Quecksilberoxyd, welches durch Stehen über Oxyd von freier Salpetersäure möglichst befreit wurde, erst nach 7 bis 10 Minuten getrübt wird. Die Trübung nimmt beständig zu und nach 1 bis 2 Stunden hat sich ein weißgelblicher flockiger Niederschlag gebildet. Dieser wird durch Aufkochen pulverig und hell schwefelgelb, entsteht aber nicht, wenn überschüssige Salpetersäure vorhanden ist. Wird jedoch die Säure zum kalten Niederschlag gegeben, so bemerkt man in der Kälte keine Veränderung; er löst sich beim Kochen und beim Erkalten zeigt sich zuerst eine Trübung, später ein weißer, pulveriger, krystallinischer Niederschlag. Setzt man einige Tropfen salpetrigs. Kali zu der warmen Lösung des Niederschlags, welche etwas freie Salpetersäure enthält, so nimmt die Flüssigkeit augenblicklich eine schöne rothe Farbe an. Bei raschem Erkalten scheidet sich ein rothbrauner Niederschlag ab, der beim Erwärmen mit intensiv rother Farbe gelöst wird.

(1) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LX, 276. — (2) Jahresber. f. 1853, 587.

und beim Erkalten wieder erscheint. (Bei längerem Kochen <sup>Reaction auf Tyrosin.</sup> bildet sich der bekannte rothbraune unlösliche Niederschlag, während die Flüssigkeit farblos wird.) Wenn man dagegen das salpetrigs. Kali zu dem schon mit kalter Salpetersäure behandelten Niederschlag hinzu giebt, so tritt nur nach und nach eine rosenrothe Farbe auf und erst nach längerer Zeit wird auch der Niederschlag dunkelroth gefärbt. Doch beim Erwärmen der Mischung löst sich der weisse Niederschlag vollkommen und die Flüssigkeit verhält sich wie oben angegeben. Der rothbraune Niederschlag ist in kalter concentrirter Salpetersäure löslich, die Lösung hat eine schöne rothe Farbe, die sich beim Kochen in eine gelbrothe umwandelt.

Durch Vermischen einer siedenden Tyrosinlösung mit einer sehr verdünnten Lösung von salpeters. Quecksilberoxyd (und zwar so lange fortgesetzt, bis eine Probe begann sich durch doppelt-kohlens. Natron zu trüben), wurden nach langsamer Abkühlung kleine vierseitige Pyramiden erhalten. Durch Kochen mit Wasser wurden dieselben zu Nadeln umgewandelt, welche nach dem Trocknen bei 100° der Formel  $C_9H_{11}NO_8 + 2 HgO + 2 H_2O$  entsprachen. Beide Krystallformen gehören der Analyse nach derselben Verbindung an. Aus den von dieser herrührenden Waschwassern wurde durch Kochen und Zugabe von so viel salpeters. Quecksilberoxyd, da's kein weiterer gelber Niederschlag entstand, ein amorphes Pulver gefällt, welches eine andere Verbindung ist. Die Analyse führte zu der Formel  $C_9H_{11}NO_8 + 3 HgO + H_2O$ . Der aus der kalt gesättigten Lösung durch salpeters. Quecksilberoxyd erzeugte weißgelbe Niederschlag scheint ein Gemisch zu sein. Nach dem Lösen desselben in warmer verdünnter Salpetersäure scheidet sich als krystallinisches Pulver  $C_9H_{11}NO_8 + 2 HgO + H_2O$  ab.

Gegen salpeters. Quecksilberoxyd, Salpeter- und salpetrige Säure verhalten sich dem Tyrosin fast vollständig ähnlich : Eiereiweiß, Kalialbuminat in verdünnter Kalilauge

Reaction auf  
Tyrosin.

gelöst und bis zur Entstehung der essigsäure versetzt, Serumweiß, Pa aus Ochsenblut, Syntonin, durch Auflö verdünnter Salzsäure, und Kleber, aus Kneten dargestellt.

Gelöste Albuminsubstanzen geben mit Quecksilberoxyd einen weißen Niederschlag. Erwärmen strohgelb färbt; beim Hinzufügen Kali nimmt der voluminöse Niederschlag Farbe an, ballt sich aber erst beim Versetzen zusammen und färbt sich dann braunrot. Salpetersäure ruft Entfärbung hervor. Da dem Millon'schen (1) Reagens freie salpetersäure vorhanden sein muß, so kann man dasselbe man zu einer Lösung von salpetersäure. Quecksilber salpetrigs. Kali hinzusetzt und erst bei Reaction die nöthige Menge Salpetersäure

Anwendung  
von Gallen-  
farbstoffen.

L. E. Maréchal (2) findet, daß ein empfindlicheres Reagens auf Gallenfarbstoffe Salpetersäure. Gießt man zwei oder drei Tropfen in gallehaltigen Harn, der neutral oder sauer ist, so entsteht eine prächtige smaragdgrüne Färbung, die eine halbe Stunde andauert, dann aber durch Erwärmen übergeht. Ist der Harn alkalisch, so muß man 10 Tropfen zur Sättigung des Alkalis geben. Die Reaction ist so empfindlich, daß die Färbung schon in 1/1000000 nachweisbar war, als zu 60 Grm. Wasser 1 Tropfen Harn eines Gelbstüchtigen zugesetzt wurde. Bei geringem Gallengehalt thut man jedoch die Probe mit normalem Urin vorzunehmen. Bei einer Lösung von etwas Eiweißlösung oder basisch-alkalischem Urin in dem einen Fall ein grüner, in dem anderen Fall ein weißer Niederschlag.

(1) Jahresber. f. 1850, 618. — (2) J. pharm. anal. Chem. VIII, 99.



Aufklärung  
von Gallen-  
farbstoffen.

R. L. Maly (1) hat schon im vorigen Jahre (2) verdünntes Brom als Mittel empfohlen, die Stadien der Oxydation des Cholepyrrhins festzuhalten, also die verschiedenfarbigen Producte zu verfolgen, welche bei den Gallenfarbstoffproben entstehen. Derselbe versuchte jetzt, mit verdünntem Bromwasser von bekanntem Gehalt zu ermitteln, in welchem Verhältniß die Sauerstoffmengen zu einander stehen, welche die verschiedenen Farben bedingen. Zu diesem Zweck wurde eine gewogene Menge Cholepyrrhin in Chloroform gelöst und mit Bromwasser titirt. Es zeigte sich, daß die Sauerstoffmenge, welche bis zum Ende der Reaction verbraucht wird, dreimal so groß ist, wie die, welche die Biliverdinbildung veranlaßt. Wahrscheinlich beträgt die gesammte Menge des verbrauchten Sauerstoffs drei Atome.

Bezüglich der Angaben von Th. Andrews (3) über die Absorptionsstreifen der Galle und der Arbeit von H. Fudakowski (4) über die Anwendung der Spectralanalyse zur Diagnose der Gelbsucht müssen wir auf das Original verweisen.

---

K. L. Bauer (5) hat die üblichen Methoden zur experimentellen Ermittlung der Gleichungen für die Reduction feiner Gewichtssätze beschrieben und Vorschriften für die Ableitung der Reductionstabellen gegeben. Apparate.

W. Gintl (6) construirte eine Schwimmwage, welche bei technischen Analysen die gewöhnliche Wage ersetzen

(1) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LIX, 597; Wien. Anz. 1869, 66; Instit. 1869, 183. — (2) Jahresber. f. 1868, 824. — (3) Rep. Br. Assoc. XXXIX, Transact. 59. — (4) Aus Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1869, 129 in Zeitschr. anal. Chem. VIII, 516. — (5) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 390. — (6) Dingl. pol. J. CXCI, 50; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 193; Zeitschr. Chem. 1869, 140.

. Dieselbe ist eine Combination des Gewichts- und Scalenaräometers, welche mit dem Nicotometer Aehnlichkeit hat. Ihr Schwimmblech besteht aus zwei wasserdicht aufeinander passenden Platten, welche das Einsetzen zu wägend Substanzen, z. B. eines eigens hierfür zusammengefügten Säurebestimmungsapparates. Die Angebrachte Scala gestattet eine solche Genauigkeit in den Messungen, daß die gefundenen Resultate mit Beleganalysen von denen gewöhnlicher Gasbestimmungen durchschnittlich nicht 0.5 pC. differiren.

H. McLeod (1) brachte an der Sprengel'schen Silberluftpumpe verschiedene Abänderungen vor, um sie für die Bestimmung von in Wasser gaslöslichen Gasen geeignet zu machen. Derselbe (2) modificirte die Vorrichtung von Frankland und Ward (3) angegeben für Gasanalysen. Wir müssen auf die beiden Vorrichtungen verweisen, da sich dieselben nicht ohne Abbildungen wiedergeben lassen.

Gondolo (4) beschrieb eine Burette, deren oberer Theil durch das eingesteckte Gasrohr verschlossen wird, welches die getheilte Röhre ist. Letztere ist mit einem Stopfen versehen, durch welchen der Glasstab hindurchgeführt wird, welcher in seiner Stellung gehalten wird durch einen im Stopfen, welche ihn in die richtige Stellung bringt und dadurch den Verschluss sichert.

W. Johnson (5) giebt einen einfacheren Apparat vor und nach der Zersetzung kohlenwasserstoffhaltiger Gase.

(1) Chem. Soc. J. [2] VII, 307; Chem. News XI, 1853, 1854. — (2) Chem. Soc. J. [2] VII, 1853, 708. — (3) Aus Rev. hebdomad. de Chim. in Chem. News XX, 278; Zeitschr. anal. Chem. 1853, 111; Zeitschr. anal. Chem.

tanz mit Kohlensäure gefüllt gewogen werden soll.<sup>A</sup> will hierdurch das Verdrängen der frei gemachten Kohlensäure durch Luft umgehen, welches nach Seiner Ansicht nicht ohne Verlust von Wasserdampf bewirkt werden kann und demnach die Genauigkeit der üblichen Methoden beeinträchtigt. C. Ullgren (1) modificirte den Senius-Will'schen Apparat für Kohlensäurebestimmungen.

Apparate zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff sind J. Ullgren (2), G. Seelhorst (3), F. Jicinsky (4), J. J. Richards (5), E. W. Parnell (6) und C. J. H. Warner (7) beschrieben worden.

Rieckher (8) empfiehlt einen von Duflos zusammengestellten Apparat zur Bereitung von gesättigtem Chlorwasser.

Ch. E. Avery (9) findet es vortheilhaft, die Filter beim Zusammenlegen zu einem halbkreisförmigen Segment, statt wie üblich in der Mitte, an beiden Seiten anzusetzen, so daß nicht die beiden Hälften auf einander fallen, sondern zwei Sektoren von 45° (die den vierten Theil des Halbkreises ausmachen) entstehen. Die unverwundliche dreifache Papierlage wird hierdurch auf zwei gleiche Stellen der Trichterwand vertheilt, wenn man das Filter, ohne die Falten zu verletzen, in den Trichter einsetzt.

R. S. Dale (10) wendet bei Filtrationen mit der Verluftpumpe statt des Platinconus Kegel aus dünnem Drahtgeflecht von Platin oder Kupfer an.

(1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 46. — (2) Zeitschr. anal. Chem. 48. — (3) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 139. — (4) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 56; Zeitschr. Chem. 1869, 608. — (5) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 400; Zeitschr. Chem. 1870, 288. — (6) Chem. News XX, 321. — (7) Chem. News XX, 321. — (8) N. Jahrb. Pharm. XXXII, 191. — (9) Aus Am. J. Pharm. [3] XVI, 200 in Zeitschr. anal. Chem. VIII, 192. — (10) Chem. News XX, 128; Zeitschr. Chem. IX, 249.

**Apparate.** A. Gruner (1) stellt Asbest mit Wasser in einem Mörser rührt, diesen in einen Trichter, einige längere Asbestfasern verstopfen einen Kegel von Messingdraht gegen genau die Form der Trichterwand. Das gießen des Wassers läßt sich durch leichtes Abheben entfernen und das Asbestfilter kann getrocknet und zur Filtration alkalischen Laugen verwendet werden.

E. Fleischer (2) überspannt ein dünnem Baumwollenzeug, bindet dasselbe taucht ihn darauf in die zu filtrierende Flüssigkeit. Die Verbindung der Trichterröhre mit einer gebogenen Glasröhre von ungleicher Höhe hergestellt, der bewirkt, dass die Flüssigkeit rasch abfiltriren und

G. Lunge (3) beschrieb eine Vorrichtung, die in den meisten Laboratorien nicht unbekannt ist.

A. Bauer (4) hat über Gasbrenner in Paris und einen Verbrennungsofen in Wien berichtet. Bei den ersteren ist die Öffnung des Gashahnes auch die für die Oeffnung vergrößert oder verkleinert, oxydirender und reducirender Flamme macht. Letzterer hat keine Hähne, die bekanntlich an dem Fehler leiden, zu rosten.

Thomas (5) hat nach dem

(1) Aus Schweiz. Zeitschr. Pharm. 1868, 114. — (2) Chem. News XIX, 169; vgl. 1868, 114. — (3) Dingl. pol. J. CXCI, 48. — (4) Zeitschr. anal. Chem. VII, 4. — (5) Aus La propagation industrielle du gaz, 1868, 15 in Zeitschr. anal. Chem. VIII, 4.

Lampe einen Gasbrenner construiert, welcher die <sup>Apparate.</sup> Berzelius'schen Weingeistlampe besitzt.

Bouilhet (1) gab die Zeichnung einer von verfertigten Weingeistlampe, in welcher das im befindliche Brennmaterial mit Hülfe eines zweiten, in die Dochthülse geschobenen Doctes ganz gefahrlos entzündet werden kann, wodurch eine bedeutende Verstärkung der Flamme erzielt wird.

Ullgren (2) zeigte, wie ein Wasserbad, welches die Abdampfschalen aufnehmen kann, sich mit nur einer einfachen Gaslampe erhitzen läßt.

de Montrichard (3) construirte verschiedene Pumpen, in denen sich zwischen Kolben und Flüssigkeit eine Quecksilberschicht befindet. Er hält dieselben deshalb für Laboratoriumszwecke besonders geeignet.

Stolba (4) empfiehlt dünnen Eisendraht, der gewöhnlich Blumendraht genannt wird, als in vielen Fällen einen guten Ersatz für Platindraht, z. B. für Flammenröhren, oder für Fäden und Schnüre beim Befestigen von Gaselektroden auf Glasröhren.

Vogel (5) zerschneidet durchlöcherter Platintiegelmale längliche Streifen und umwickelt mit diesen einen Draht von Eisendreiecken, welche die Tiegel bei Glühen tragen sollen. R. Schmitt (6) schiebt für diesen Zweck Stücke der Stiele von Thonpfeifen über die Tiegel.

Aus Bull. de la soc. d'encouragem. 1869, 465 in Dingl. pol. J., 207; Zeitschr. anal. Chem. IX, 370; Chem. News XX, (2) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 47; Zeitschr. Chem. 1869, 601. Ann. chim. [4] XVII, 73. — (4) Aus Polyt. Notisbl. XXIII, Zeitschr. anal. Chem. VIII, 448. — (5) N. Rep. Pharm. XVII, Zeitschr. anal. Chem. VIII, 449. — (6) Zeitschr. anal. Chem. 1869.

**Apparate.** E. Kopp (1) beschreibt in dem italienischen Industriemuseum zu Turin eine Reihe von Heizungs- und Trockenapparate, welche durch Erwärmung von Wasserdampf, theils von Luft eingerichtet sind. In letzteren wird die Temperatursteigerung durch Verminderung einer Reihe verticaler Guss-eisenröhre bewirkt, durch welche die Flamme der Feuerung circulirt.

(1) *Monit. scientif.* XI, 677.



## Technische Chemie.

---

A. von Riemsdyk (1) bestimmte in der Münze den Schmelzpunkt verschiedener Metalle eines von ihm construirten Pyrometers. Er chemisch-reinen Metalle zur Verhütung der Oxidation einem Strom von reinem und trockenem Wasserstoff. Nach Seinen Versuchen schmilzt Kupfer bei 1083°, bei 1240°, Silber bei 1040°, Zink bei 420°, Bismuth bei 271°, Cadmium bei 320°, Wismuth bei 268,3°, Zinn bei 232°. Beim Schmelzen findet weder mechanischer Verlust noch solcher durch Verflüchtigung statt. Selbst durch den Schmelzpunkt hinausgehende Erhitzung weicht das Gewicht nicht ab. Kupfer, eine Legirung beider, die 945 Th. Silber in 1000 Th. (wie die holländischen Silbermünzen) Zinn, Blei, Wismuth und die Rose's Metall. Legirung der letzten drei nicht merkbar verflüchtigt. In heller Rothgluth verloren 2,3433 Grm. Wismuth 0,0001 Grm. Blei im Verlauf einer Stunde nur 1, 1000 gramm an Gewicht. Cadmium und Zink sind

(1) Chem. News XX, 82.

beständig bei ihrem Schmelzpunkt, bis 1000 Grad darüber sich zu verflüchtigen. Barkeit und Flüchtigkeit existirt kein. Daraus hervorgeht, daß Cadmium an sich weniger, Wismuth und Blei sehr wenig flüchtig ist.

Gold und  
Silber.

Fleury (1) will Gold- und Silberspath und Kohlensäure bei Gegenwart hohem Druck aufschließen. Die erhaltenen milchigen Flüssigkeit mit H<sub>2</sub> ausgezogen werden.

Dubois-Caplain (2) leitet die Dämpfe des Goldes von Silber und Kupfer mit Schwefelsäure entweichenden Dämpfe der leuchtend-schwefeligen Säure gemengt sind, in Eisenblechabfälle enthalten. Unter dem Wasserdampf sollen beide Säuren Verbindung von Eisenvitriol nutzbar gemacht werden.

Silber.

Becquerel d. ä. (3) giebt einen Bericht über die electrochemische Gewinnung von Silber-, Blei- und Kupfererzen (4). Er veröffentlichte zwei Artikel des Courier de San-Francisco im October 1868 und am 14. Januar 1869. Letztere enthält nämlich einen Bericht Pioche aus Californien, welcher anzeigt, daß das in feines Mehl verwandelte Erz (genannter Substanzen) amalgamirt werden kann, welches mit den Polen einer Batterie verbunden sind. Durch contact der teigartigen Erzmasse wird bewirkt, daß 87 pC. des vorhandenen Silbers an die

(1) Monit. scientif. XI, 128. — (2) Monit. (3) Compt. rend. LXVIII, 482; Dingl. pol. 1869, 65. — (4) Jahresber. f. 1864, 774.



bildenden Platte abscheiden. Becquerel hält dies Ver-<sup>Silber.</sup>fahren, obwohl die Beschreibung eine sehr unvollständige ist, für eine Verbesserung des Seinigen, reservirt sich aber ein eingehenderes Urtheil bis zum Bekanntwerden der in Aussicht gestellten näheren Angaben.

J. Ney (1) findet, daß sich das Silber aus Versilberungsbädern, welche Doppelcyanüre enthalten, entgegen den Angaben verschiedener Handbücher als Chlorsilber wieder gewinnen läßt, wenn man nach der Verdünnung mit der fünf- bis sechsfachen Menge Wasser Salzsäure zusetzt.

Auf dem Bleiwerk Enthoven in der Nähe von London<sup>Antimon.</sup> wird rohes Antimonmetall (2) so sortirt, daß beim Einschmelzen ein Product von mittlerem Eisengehalt entsteht. Dieses erhält man unter Kochsalzzusatz (in Portionen von 70 bis 80 Pfund) eine bis anderthalb Stunden in Fluß, um die fremden Metalle in Chloride zu verwandeln und entweder als solche zu verflüchtigen oder zu verschlacken. Dann wird das Metall in halbkugelförmige eiserne Formen gegossen, von der Schlacke befreit und in Chargen von 60 bis 70 Pfd. mit 1 bis 2 Pfd. amerikanischer Potasche und 10 Pfd. Schlacke von einem früheren Schmelzen unter Umrühren mit einer eisernen Stange geschmolzen. Das vorhandene Schwefelarsen wird hierbei zersetzt, Kohlensäure ausgetrieben, arsenigsaures und Schwefel-Natrium gebildet, welches sich mit dem Einfach-Schwefeleisen und dem Halb-Schwefelkupfer verbindet. Auch tritt Arsen in das Schwefeleisen ein und bildet eine dem Arsenkies ähnliche Verbindung. Der Grad, bis zu welchem die Reinigung vorgeschritten ist, wird nach dem Ansehen der Schlacke beurtheilt. Erscheint diese glänzend und von tief schwarzer Farbe, so wird das Metall in Formen gegossen und

(1) Arch. Pharm. CLXXXVIII, 12. — (2) Chem. News XVIII, 183; Dingl. pol. J. CXCI, 225.

**Antimon-** bis zum Erstarren mit Schl.  
Vermeidung jeder Erschütte  
Handel beliebte sternförmig  
Arbeiter kann binnen 12 St  
Regulus reinigen.

In den Antimonhütten :  
Tiegel mit 44 Pfund rohem  
eines Gemenges von schwef  
etwas Kochsalz und reinem a  
beschickt. Je 20 solcher Ti  
eines Flammofens zu mälsige  
den in dieser Temperatur er  
Steinkohlen verbraucht werde  
in metallene Formen zu 2  
Gewicht vergossen.

**Stal.** R. Fresenius giebt al  
Untersuchung von Weichble  
referirt wurde, eine Reihe  
in welcher Menge die fremd  
Zeit producirten Weichbleies

	a	b	
Blei	99,9406	99,9874	99
Silber	0,0044	—	(
Kupfer	0,0501	0,0051	(
Wismuth	0,0020	—	(
Cadmium	—	—	(
Antimon	0,0021	0,0045	(
Arsen	—	—	(
Eisen	0,0008	0,0020	(
Nickel	—	} 0,0010 }	(
Kobalt	—		
Zink	—	—	(
Mangan	—	Spur	(
	100,0000	100,0000	100

a. Stammt von der Eschweiler  
tenbetrieb in Stolberg be

## Metalle, Legirungen.

Herbet und Comp. in Call, Eifel,  
der Real Compania Asturiana de  
prior 1868;

Fadé und Comp. in Braubach, 11  
Pirath und Jung in Commern, Se  
dem Mechernicher-Bergwerks-Actie

onnet und Suquet (1) s  
hierze auf nassem Wege zu  
schmelzprocessen verbunder  
Sie wollen das feine Erzpu  
gen, der sich in einer Ho  
unächst mit auf das fünf- bis  
ure behandeln. Letzterer  
l Kochsalz zugefügt. Durch  
efst, welche nicht allein di  
führen, sondern auch du  
oll. Ist dies geschehen, s  
Schwefel von der Oberflä  
ematische Auslaugung salpe  
gebracht. Das gebildete Cl  
hweßigs. Natron gelöst.

s der Bleilösung kocht man  
s gefällte Eisenoxyd ist als  
ters. Blei wird durch Kocher  
renig Ammoniak, welches das  
schlages verhindern soll, in l  
erholz (2) beschreibt d  
s mittelst Zink, wie sie a  
bst und Comp. in Call a  
25 Centner schmelzendem E  
Platten zugegeben und beid  
Umrühren innig gemischt

nit. scientif. XI, 125. — (2) A  
Salinenwesen im preuß. Staate XV  
b.

<sup>Blei.</sup> das Feuer ab und läßt den Blei schmelzen, daß sich eine drei Linien dicke Silberlegirung auf dem Blei bildet. Diese mit einem Schaumlöffel abgekratzt und lange fortgesetzt, bis die Blei rein wird. Durch Saigerung wird das Blei sich dabei stark oxydirt, eine Schmelze, welche wieder in den Kessel gegeben wird. Den Oxyde werden in Salzsäure gelöst. Entfernung allen Wassers durch Abdampfen. Die Zinklegirung versetzt. Das Blei producirt das vorhandene Chlorblei und dieses nimmt das Blei auf. Reichblei mit 1,5 bis 2 pC. Silber versetzt. Der proceß unterworfen.

Man behandelt das Blei mit einem Zusatz des Saigerbleis noch mit 62, dann mit 35 Pfund; im Blei nahezu  $1\frac{1}{4}$  Zink verbraucht nur 0,0004 bis 5 pC. Silber und 1 pC. Zink aufgenommen. Zink werden auf 225 Centner Blei oxyd und 1 Centner Kochsalz. Rothgluth bildet sich nach 1 Stunde eine Schlacke von leichtflüssigem Kochsalz und in 24 Stunden wird es frei. Aus demselben ist jetzt oxydirendes Schmelzen das Antimon abzuscheiden.

Ein auf diese Weise raff

Eisen  
Kupfer  
Wismuth  
Antimon  
Thallium  
Silber  
Blei

Der Thalliumgehalt rührt jedenfalls von dem Entzinkung angewendeten schwefels. Bleioxyd (Eimerschlamm) her.

Die chlorhaltigen Schlacken, welche bei der Lösung der Oxyde mit Salzsäure und bei der Entfälschung, sollen mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen werden. Durch das vorhandene schwefels. Natr. hierbei Bleisulfat regenerirt und das Silber aus der Lösung durch Kupfer, dieses durch Eisen gefällt werden. Die Zinklösung kann nach Entfernung des überschüssigen Kupfers zur Herstellung von Zinkoxyd durch Fällung mit Ammoniak dienen.

F. Kupelwieser (1) bespricht die Gründe, die bis jetzt verhindert haben, den Bessemerprocess für die Reinigung anderer Metalle, als des Eisens, einzuführen. Er theilt dabei zur Empfehlung desselben vom kais. russ. Bergingenieur Jossa herrührende Angaben über Versuche mit, welche auf der Hütte zu Wotkinsk am Ural angestellt wurden. Von einem Kupferstein, der 31,39,41 Fe, 25,29 S, 1,26 Ca und 0,95 Schlacke enthielt, wurden Chargen von 1310 Pfund in eine kleine Schmelzbirne nach englischem System gebracht. Der Vertheilung Processes war bei einer Windmenge und Pressung, wie sie für die Verarbeitung von Eisen angewendet wird, ziemlich lebhafter und rascher. Es wurde ein concentrirter Kupferstein mit 78,90 Cu, 0,94 Fe, 16,63 S, 1,04 Ca und 2,44 Schlacke erhalten. Es hat also der Eisengehalt sehr abgenommen, daß nach geschehener Röstung unmittelbar die Verarbeitung auf reines Schwarzkupfer möglich sein kann. So lange noch hinreichend Schwefel vorhanden bleibt jedoch der größte Theil des Kupfergehalts vor Oxydation geschützt. Von drei Schlackenproben, die w

(1) Aus Oesterreich. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 186 in Dingl. pol. J. CXCI, 58.

**Kupfer.** des Lufteinpressens genommen wurden, 2,13 CuO auf 55,26<sup>2</sup> FeO, die zweite 8,4 FeO und die dritte 8,53 CuO auf 58,55 FeO.

Kupelwieser berechnet, daß aus Beschickung 433 Pfund Concentrationsstein Schlacken (mit 71 Pfund Kupfer) erhalten werden, welche 306 Pfund Kieselerde und daher ein Zuschlag nothwendig, der verliert, die Ausfütterungsmasse der Retorte zu stark. Die Oxydation verlangt 386 Pfund Sauerstoff, was 20219 Cubikfuß Luft entsprechen, oder 11 100 Pfund Kupferstein.

Durch Anwendung des Bessemerprocesses also für das Kupferhüttenwesen der Vortheile, daß man mit Umgehung einer Röstung und Verhüttung den Kupferrohstein unmittelbar in das Kupferstein überführen kann. Doch muß fortgesetzte Versuche entschieden werden, ob die Concentration am Zweckmäßigsten zu treiben ist, auf die Bildung möglichst kupferarmer Schlacken.

**Zink.** O. Jungkann (1) wurde durch die Erfahrung, welche die immer größer werdende Armuth der sächsischen Erze der gegenwärtigen Methodik gegenüberstellt, veranlaßt, Versuche zur Concentration auf nassem Wege zu machen. In der kohlens. Zinkoxyd, gemengt mit Eisenoxyd und Thon; in ärmeren Sorten kommen auch noch etwas von Kalk und Magnesia bis zu 7 pC. vor. Die Menge des Erzes wird durch Schlämmen erhalten, der für die übliche Methode der Gewinnung brauchbar, sich gerade für die Extraction

(1) Aus Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- u. Salzwerke XV, 4 in J. pr. Chem. CVI, 192; Dingl. Chem. News XIX, 250; Bull. soc. chim. [3] XII 1870, 254.

eignen würde. Die Verwendung von Ammoniak oder <sup>Zink.</sup> Salmiak als Lösungsmittel zeigte sich durchaus unwirtschaftlich, da der Thon bedeutende Mengen von Ammoniak verschluckt, wodurch ein erheblicher Verlust bedingt wird. Von Salzsäure wären zu grossen Mengen nothwendig; der Preis derselben ist zu hoch und ferner läßt sich aus der Lösung der Chlormetalle kein hinreichend eisenfreies Zinkoxyd erhalten, welches als Zinkweiß Handelswaare werden könnte. Aussicht auf praktische Anwendung gewährte eine Versuchsreihe, welche mit Chlorcalciumlösung angestellt wurde. Diese gründet sich auf die Umwandlung von  $\text{ZnOCO}_2 + \text{CaCl}$  in  $\text{ZnCl} + \text{CaOCO}_2$  und  $\text{ZnCl} + \text{CaOHO}$  in  $\text{ZnOHO} + \text{CaCl}$ . Proben mit Schliech von 4 bis 10 pC. Zinkgehalt und mit Stückengalmei von 20 bis 27 pC. ergaben, daß die Ausziehung am Vortheilhaftesten bei starker Concentration und Ueberschuß der Chlorcalciumlösung in einer der Siedehitze nahen Temperatur geschieht. Doch liegt ein Nachtheil in der Schwierigkeit, die Chlorcalciumlauge völlig aus den Rückständen wieder zu gewinnen. Bei den jetzigen Preisen des Chlorcalciums (an dessen Stelle vielleicht der in grossen Mengen gewonnene Tachhydrit treten kann) sollen aber trotzdem ärmere Erze unter 10 pC. Zinkgehalt vortheilhafter durch Extraction und nachmalige Reduction im Ofen zu Gute zu machen sein, als durch directe Verhüttung.

W. H. Chandler (1) beschreibt ein billiges Verfahren zur Reinigung eisenhaltigen Zinks. Von letzterem entstehen große Mengen bei der Verzinkung von Eisengegenständen besonders dadurch, daß das Metall der Schmelzkessel in den dem Feuer zunächst liegenden Stellen rasch zerfressen und aufgelöst wird. Da die Legirung schwerer als reines Zink ist, so sammelt sie sich am Boden und wird mit durchlöcherten Löffeln ausgeschöpft.

(1) Chem. News XX, 175; Dingl. pol. J. CXCIV, 238; Bull. soc. chim. [2] XIII, 86.

Stk. Zwei durch Umschmelzen größerer Proben enthielten :

Zink	94,27	94,
Eisen	5,46	5,
Blei	0,27	0,
Zinn	Spur	0,
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,0

Erhitzt man nun diese Legierung nahe an den Siedepunkt des Zinks an Boden der Kessel langsam ab, so schei-  
reichere Legierung ab, welche durch A  
werden kann. Durch eine Wiederhol  
wird das Zink von dem Eisengehalt bis  
Der eisenreichere Theil wird durch d  
in zerbrechlichen hexagonalen Prisme  
bogenfarben zeigen und aus 9,5 pC. F  
Zink bestehen, erhalten. Durch noch  
könnte der Eisengehalt auf 12,5 pC.  
Doch ist die erforderliche Temperatur  
praktische Ausführung zu gestatten;   
Legierung der Destillation unterworfen.  
Trennungsweise ist auch zur Scheidung  
angewendet worden und könnte sicherli  
gung des mit Zink entsilberten Bleis di

A. C. Oudemans jun. (1) fand i  
legierung 4,6 pC. Eisen. Dieselbe hatte  
langem Schmelzen von Zink in eiserner  
Boden derselben abgesetzt, zeigte ei  
Schmelzpunkt, war auf dem Bruch sehr  
und zackiger als Zink und löste sich in  
mit stürmischer Heftigkeit.

(1) J. pr. Chem. CVI, 56; Dingl. pol. J. CI  
XIX, 214; Monit. scientif. XI, 731; Zeitschr. C



A. Matthiessen und S. Prus Szczepanowski (1)<sup>Eisen.</sup> haben Ihre Versuche zur Darstellung reinen Eisens (2) fortgesetzt. Dieselben befreiten käuflichen Eisenvitriol von Kupfer durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die mit Essigsäure angesäuerte warme Lösung, krystallisirten denselben zweimal um und trockneten im Luftbade. Ebenso wurde käufliches schwefels. Natron durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt, dann im Wasserbade geschmolzen und das sich ausscheidende wasserfreie Salz gesammelt und getrocknet. Ungefähr gleiche Gewichte beider Salze wurden nach und nach in einen rothglühenden Platintiegel von mehr als  $\frac{1}{2}$  Liter Inhalt, welcher in einen Thontiegel eingesetzt war, gebracht und im Schmelzen erhalten, bis die Entwicklung von schwefliger Säure aufhörte. Nach dem Erkalten wurde mit destillirtem Wasser ausgekocht und durch Decantation gewaschen. Das entstandene krystallinische Oxyd ist völlig rein, wenn keine Chlormetalle vorhanden waren, die eine Verunreinigung mit Platin veranlassen. Dasselbe wurde nun in einem Platintiegel mit trockenem, durch Einwirkung von Zink auf verdünnte Schwefelsäure hergestelltem und durch eine Lösung von Silbernitrat in starker Salpetersäure und von essigs. Blei in Natronlauge gewaschenem Wasserstoffgas reducirt. Der erhaltene Eisenschwamm wurde mit Hülfe eines Prägewerks im Stahlmörser auf weniger als  $\frac{1}{4}$  seines Volumens comprimirt, und in Kalktiegeln, welche durch Pressung aus gebranntem, durch Löschen und abermaliges Brennen in feines Pulver verwandeltem Kalk erhalten waren, zum Schmelzen gebracht. Diefes geschah durch zwei Flammen von reinem Knallgas, von welchen die eine die Aussen-seite des Tiegels, die andere das Innere desselben erhitzte. Hierbei gingen 25 bis 50 pC. des Eisens durch Oxydation

(1) Rep. Br. Assoc. 1869, 82; Chem. News XX, 101; Dingl. pol. J. CXCIV, 123. — (2) Jahresber. f. 1868, 257.

verloren. Nach dem Abkühlen in zeigte sich der Regulus frei von Pt Calcium, enthielt aber eine geringe

Rehosen,  
Stahleisen,  
Stahl.

J. Lowthian Bell (1) veröffentlichten Vortrag über die Chemie bestreitet zunächst die Richtigkeit Tunner und Ebelmen gemachten Zonen im Ofen, weil eine solche das gehen aller Erzstücke verlangt. Die die Reibung an den Wänden und die und Grösse der Stücke verbindet auch praktischen Erfahrungen. Eben Temperatur abhängig sein von einer Ofen, da sie mit den verschiedenen wechseln muß, welche bald hier bald nachdem der Strom von heißen Gas ringeren Widerstand findet. Er führt Seinen Versuchen die für die Redu nothwendige Temperatur bisher zu wurde. Eisenstein von Cleveland in wandelte schon gegen 300° Kohlenoxyd Kohlensäure und verlor in 15 Minuten stoffs. In Hochofengasen begann die dener Eisensteine bei der Schmelztem rascher bei der des Bleis oder Z Tunner's und Ebelmen's Method löcherten Büchsen ergaben aber weit bei denselben Temperaturen.

Bell leugnet ferner, daß Wasser Cyan in erheblicher Weise bei der Er sucht dann die Temperatur, bei aus Kohlenoxyd abscheidet, und findet

(1) Chem. soc. J. [2] VII, 208; Monit. News XIX, 232, 243; Notiz in Ber. d. deut

frühere Beobachter, nämlich zwischen den Schmelzpunkten von Blei und Zink liegend (also etwa  $360^{\circ}$  betragend). Seiner Annahme nach vereinigt sich das Eisen schon bei seiner Reduction mit Kohlenstoff, und die Umwandlung des letzteren in Graphit soll nur von der Temperatur abhängen, bei welcher die Schmelzung und Abflutung erfolgt.

Roheisen,  
Stabeisen,  
Stahl.

Da die Zusammensetzung der Gase, welche aus verschiedenen Höhen eines Ofens aufgesammelt werden, grossen Schwankungen unterworfen ist, so glaubt Bell, daß sich aus den der Gicht entströmenden Gasen ein sicherer Aufschluß auf die chemischen Vorgänge im Ofen machen ließe. Wenn der in den Erzen oder Zuschlägen enthaltene Kohlenstoff seine Kohlensäure erst dann abgibt (wie durch Versuche sehr wahrscheinlich gemacht wird), wenn die Temperatur zur Umwandlung derselben in Kohlenoxyd ausreicht, so muß alle in den Gichtgasen vorhandene Kohlenensäure nach dem Obigen von der Desoxydation der Erze abhängen. Er berechnet nun für eine gegebene Möllierung die Menge und relativen Verhältnisse der entweichenden Gase und findet diese in der That in naher Uebereinstimmung mit den durch Versuche erhaltenen Daten.

Bell erwägt ferner die Ursachen der Brennmaterialeinsparnis bei Anwendung erhitzter Gebläseluft. Er kommt zum Schluss, daß diese nicht in einer Hervorbringung einer relativ höherer Temperatur liegen, sondern darin, daß das zur Winderhitzung dienende Brennmaterial vollständig verbrannt und seine ganze Verbrennungswärme auf den Wind überträgt, während als Endproduct der Verbrennung im Ofen nur Kohlenoxyd, nicht Kohlensäure gebildet und so der Wärmeeffect derselben Kohlenmenge auf weniger wie reducirt wird. Auch führen die Gichtgase aus mit dem Wind betriebenen Oefen weniger Wärme fort, als die aus mit kalter Gebläseluft gespeisten; wohl deshalb, weil die spec. Wärme mit steigender Temperatur sich zunimmt und ferner eine vergrößerte Erzscharge

Reheisen,  
Stabeisen,  
Stahl.

vermehrte Wärmeabsorption bed Bell als Consequenz des Vorherstimmung mit vielfachen Erfahrung grösser zu machen, als es jetzt

Um dem Einwand zu begegnen von Kohle aus Gichtgasen bei der den Zinks durch die Zerlegung v anlaßt werden könne, hat Derselbe einen Eisenstein in einem Strom erhitzt. 12,9598 Grm. desoxydirten bei Zinkschmelzhitze (noch 1 Kohlenstoff auf und es wurde gebildet. Bei einem gleichen nach 9 Stunden 24 pC. Kohlen gluth keine Abscheidung des le

Auf eine Reihe von C. S wände antwortet Bell (3), ohne zu stellen (4).

Ponsard (5) glaubt den Hofofen ersetzen zu können, in welchem von der Wärmeerzeugung vorhält eine Reihe 1 Meter hoher Tiegel Ofengewölbe hinauf reichen. Jeder Tiegel ist mit einer Mischung von Schlacke beschickt; Eisen und Schlacke sinken im Tiegelboden auf die Oberfläche, eine genügende Ansammlung abgestoßen soll nur  $\frac{1}{8}$  des in Hochöfen erforderlich sein, soll man nach Belieben kohlen

(1) Rep. Br. Assoc., 1869, Trans. CXCIV, 111; Chem. News XX, 205. — (4) Dingl. pol. J. CXCIV, 479. — (5) Compt. rend. LXIX, 177; Instit. 1869, XIII, 86; Chem. News XX, 69.

Eisen erzeugen und bei Gasfeuerung jedes Brennmaterial benutzen können.

Roheisen,  
Stabeisen,  
Stahl.

C. Schinz (1) macht auf den sich in diesen Angaben zeigenden Mangel an Sachkenntniß aufmerksam.

v. Carnap (2) bespricht die Bedingungen zur Bildung des Spiegel Eisens, besonders bei manganhaltiger Möllerung.

J. P. Budd (3) verringert den Siliciumgehalt des Roheisens dadurch von 1 pC. auf 0,002 bis 0,003 pC., daß Er dasselbe in mit Hämatitpulver ausgestrichene Formen gießt. Hierbei wird das Feinen im Raffinirfeuer umgangen und das Eisen in hohem Grad zum Puddeln geeignet gemacht. Setzt man dem Hämatit  $\frac{2}{5}$  seines Gewichts Natronsalpeter zu, so bildet sich eine Kieselsäure, Phosphor und Schwefel enthaltende Schlacke und das Metall giebt beim Puddeln ein größeres Ausbringen, als nach dem ersten Verfahren, muß aber mit  $\frac{1}{3}$  Graueisen versetzt werden.

S. Jordan (4) bespricht die Bedeutung der Herstellung eigener Roheisensorten für besondere Zwecke, wie des siliciumhaltigen Eisens für die Fabrikation von Bessemerstahl und des Manganeisens für die von Puddelstahl und Stabeisen. Er hebt die Wichtigkeit des Mangans für die Gewinnung schwefelfreier Producte hervor und giebt die von de Vathaire ausgeführten Analysen verschiedener Proben, welche in der von Ihm angelegten Hütte zu Saint-Louis bei Marseille mit Coaks erblasen wurden :

(1) Dingl. pol. J. CXCIH, 304. — (2) Dingl. pol. J. CXCIIV, 354 aus Wieck's illust. Gewerbezeitung 1869, Nr. 88. — (3) Dingl. pol. J. CXCIIV, 335 aus Engineer 1869, 224; Chem. Centr. 1870, 238; Bull. soc. chim. [2] XIII, 87. — (4) Compt. rend. LXIX, 539; Dingl. pol. J. CXCV, 250.

Roheisen,  
Stabeisen,  
Stahl.

	Gesamt- kohlenstoff	Graphit	Silicium
Halbirtes Roheisen für die Gießerei	2,972	1,581	1,001
Graues, stark silicium- haltig zum Bessemern	3,636	3,426	4,893
Graues f. Hoofdfrischerei	4,445	3,245	1,700
Weißes Spiegeleisen	5,206	0,527	0,402

A. A. und S. D. Hayes (1) führen Eigenschaften, welche unter gewöhnliche zugehtes Roheisen zuweilen zeigt, auf ei-  
Titangehalt der verwandten Erze zurück.  
eine Verringerung der mit dem Eisen verl-  
stoffmenge auf, ohne daß der Eintritt  
theile nachgewiesen werden könnte. In  
der verhütteten Eisensteine (Magnetese  
Brauneisenstein) wurden 1 bis 1,5 pC. C  
den und in einzelnen Fällen ging Chrc  
erzeugte Eisen über.

J. H. H. Corbin (2) analysirte Cl  
aus der Nähe von Baltimore und daraus  
eisen (b), sowie Stahl (c) und (d), der s  
gestellt wird :

a		b	
Kieselsäure	2,12	Eisen	70,18
Chromoxyd	40,79	Chrom	26,25
Thonerde	4,20	Aluminium	0,26
Eisenoxydul	44,48	Calcium	2,16
Manganoxydul	Spur	Magnesium	0,58
Kalk	2,32	Silicium	Spur
Magnesia	5,21	Kohlenstoff	1,69
Phosphorsäure	Spur	Phosphor	
	99,12	Schwefel	
			101,12

(1) Chem. News XIX, 163; Dingl. pol. J. CX  
Am. J. [2] XLVIII, 346; Chem. Centr. 1870, 85.

Das Roheisen ist sehr hart, spröde und silberweiß und besteht aus durcheinander gewachsenen Kerystallnadeln. Sein spec. Gew. ist 7,25; es wird sehr schwer von Säuren angegriffen und wurde deshalb durch Schmelzen mit saurem schwefels. Kali gelöst. Auffallend ist sein geringer Kohlenstoffgehalt.

Roheisen,  
Stabeisen,  
Stahl.

Der Stahl nimmt bei dem gewöhnlichen Härtungsverfahren krystallinische Structur an und wird brüchig, bei Dunkelrothgluth jedoch feinkörnig und außerordentlich biegsam. Sein spec. Gewicht ist 7,8, nach dem Härten 7,79, sein Bruch weiß und muscheliger und Salzsäure löst ihn leicht unter Entwicklung von Kohlenwasserstoff. Er weicht von gewöhnlichem Stahl dadurch ab, daß Erhitzen zur Weißgluth ihn nicht verbrennt.

M. Darmstadt (1) hat ein aus Fray in Nord-Amerika stammendes Eisen untersucht, welches unter dem Namen Ferromanganese in Bessemer-Stahlwerken als Ersatz für deutsches Spiegeleisen angewendet wird. Er fand :

Eisen	73,474	Aluminium	Spur	Phosphor	0,109
Mangan	21,064	Titan	0,011	Schwefel	Spur
Kobalt	0,007	Calcium	0,175	Silicium	0,059
Zink	0,062	Magnesium	0,035	Kohlenstoff	4,805
Kupfer	0,072	Arsen	0,001	In der Schlacke	
Blei	0,011	Antimon }	0,030	Sauerst. d. Basen	0,010
		Zinn }		„ d. Kieselerde	0,025
					<hr/> 99,950.

Deligny (2) schlägt vor, das pulverige, von der Röstung der Schwefelkiese herrührende Eisenoxyd mit Kohlenklein und Theer zu mischen und durch Ueberführung in Briquettes oder durch Verkittung beim Verkohlen für die Verwendung im Hochofen geeignet zu machen. Wird dem Eisenoxyd Chlormangan beigemengt, so läßt sich manganhaltiges Eisen daraus darstellen.

(1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 114; Dingl. pol. J. CXCVI, 582; Chem. News XX, 167. — (2) Monit. scient. XI, 124.

Roheisen,  
Stabeisen,  
Stahl.

Crofsley (1) will Hochofenswerthen, daß Er dieselben mit Salp. Thonerde durch Eindampfen unlösliches Wasser auszieht und aus dem Rückstand Schwefelsäure Thonerdelösung gewinnt.

J. Lürmann (2) erinnert d. 1862 die Zersetzung von Schlacke durch Fällung der gelösten Thonerde durch Kalk angegeben hat, auf welche Kieselsäure und Thonerde mit Hülfe folgen soll. Doch ist diese Verarbeitung wenn die Schlacke 20 bis 25 pC. Th.

C. Schinz (3) führt aus, was geschlagenen Methoden der directen oder indirecten Gewinnung von Stahl aus den Erzen nicht ökonomisch entsprechen.

Ellershausen (4) hat ein Verfahren zur Gewinnung von Roheisen in Schmiedeeisen aus Eisenerz zu ersterem angegeben. Im Hochofen kommende Eisen fließt in eine Pfanne auf einem rotirenden, mit solcher Geschwindigkeit umlaufenden Eisentisch stehen, daß in dieselbe eine Schicht von nur  $\frac{1}{8}$  Zoll Höhe gelangt. Auf dem Eisen fällt gepulvertes Magnetit auf 100 Th. des ersteren etwa 30 Th. bilden sich Kuchen aus den einzelnen Erzen und Erz, die nach Erlangung genügender Größe im Flammofen zum Weißglühen erhitzen und der Luppenquetsche von den gebildeten Klumpen zu werden brauchen, um dann als

(1) Chem. News XX, 54; Dingl. pol. J. CXCIV, 251. — (2) Dingl. pol. J. CXCIV, 251. — (3) Dingl. pol. J. CXCII, 10.



zu werden. In Pennsylvanien sollen bereits mehrere Hütten mit entschiedenem Erfolg nach dieser Methode arbeiten.

Roheisen,  
Stabeisen,  
Stahl.

B. H. Paul (1) bezweifelt die Richtigkeit der bisherigen Annahme, daß ein noch nicht 0,3 pC. betragender Gehalt von Phosphor in Schmiedeeisen oder Stahl Kaltbrüchigkeit veranlasse oder überhaupt von schädlichem Einfluß sei. In verschiedenen Sorten Stabeisen von ausgezeichneter Festigkeit und Dehnbarkeit fand Derselbe 0,144 bis 0,311 pC. betragende Phosphormengen, in Gußstahl bester Art 0,24 pC. Eisen sowohl wie Stahl waren nach Heaton's Methode dargestellt.

W. M. Williams (2) bemerkt hierzu, daß Phosphor zwar die Härte und Sprödigkeit und in so fern auch die Festigkeit des Eisens vermehre, dagegen die Widerstandsfähigkeit gegen Erschütterungen, welche am Allernothwendigsten sei, erheblich vermindere.

L. Gruner (3) giebt eine ausführliche Beschreibung und Besprechung des Heaton'schen (4) Verfahrens der Eisen- und Stahlbereitung, und hebt besonders die Wichtigkeit desselben für die Verarbeitung unreinen Roheisens zu Schienen und Stabeisen hervor.

F. Kohn (5) beurtheilt dasselbe jedoch weniger günstig, da die Ausgaben für den erforderlichen Salpeter zu groß sind und das Product hinter dem auf gewöhnliche Weise erhaltenen zurücksteht.

W. Fairbairn (6) fügt Seiner Arbeit über die mechanischen Eigenschaften des Stahls eine Beschreibung von Heaton's Apparat nach dem Practical Mechanics Journal bei und verbindet damit eine Reihe von Notizen,

(1) Chem. Soc. J. [2] VII, 81; Chem. News XIX, 58; Zeitschr. Chem. 1869, 246; J. pr. Chem. CVI, 440. — (2) Chem. News XIX, 95; Dingl. pol. J. CXCH, 423. — (3) Ann. min. [6] XVI, 199. — (4) Jahresber. f. 1868, 913. — (5) Dingl. pol. J. CXCI, 144 aus Engineering 1868, 546; Dingl. pol. J. CXCI, 459 aus Engineering 1869, 78. — (6) Rep. Br. Assoc. 1869, 96.

Roheisen,  
Stabeisen,  
Stahl.

welche Er auf den Werken von Heatonsammelte.

H. Bessemer (1) presst jetzt geschmolzenes Roheisen mit Hülfe von Luft oder Wasser gas Roheisen hinein. Er (2) modificirt sein Verfahren für Seine ältere Methode (3).

Außerdem läßt Derselbe (4) neue Heerde bauen, welche mit heißem Wind betriebene Schmelzung von Puddelisen und Stahl aus Abfällen und Stahlabfällen, dienen.

Th. Rowan (5) giebt eine Beschreibung des älteren Bessemer-Apparates und berichtet dann über erfolgreiche Versuche mit Hülfe von Combinationen gefärbter Gläser der vollständigen Entkohlung von Eisen. Ein Dunkelgelbes Glas zwischen zwei Platten blau gefärbtem eingeschlossen läßt die Flamme Anfangs roth, dann purpurroth, weißlich dunkler und eine Minute vor Beendigung matt roth, wie im Beginn erscheinen das verlangte Resultat.

A. v. Lichtenfels (6) fand, daß die Linien des Bessemer-Spectrums dem Spectrum des Eisens entsprechen.

Leguen (7) hat nach Seinem Verfahren (8) Bessemerstahl mit einem Gehalte von 0,558 pC. hergestellt. Das Wolfram war

(1) Dingl. pol. J. CXCI, 216 aus Engineer, 1868, 914. — (2) Dingl. pol. J. CXCI, 473. — (3) Jahresber. f. 1856, 785. — (4) Dingl. pol. J. CXCI, 376 aus Engineer, Juli 1869, 19. — (5) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 194; f. 1867, 105; f. 1863, 112. — (6) Dingl. pol. J. CXCI, 592; f. 1867, 105; f. 1863, 112. — (7) Dingl. pol. J. CXCI, 592; f. 1867, 105; f. 1863, 112. — (8) Dingl. pol. J. CXCI, 592; f. 1867, 105; f. 1863, 112.

mit weißem Eisen legirt (zu 9,1 pC.) und dieses dann in der Birne befindlichem entkohltem Eisen zugesetzt. Das Product ist direct zur Herstellung von Eisenbahnschienen benutzt worden und diese haben sich, besonders wenn durch Härten das grobe, glänzend weiße Korn in ein feines, graues, sammtartiges verwandelt war, im hohen Grade bewährt. Leguen glaubt, daß die Erzeugungskosten (welche etwa 1½ Fr. für 1 Meter Schienen größer sind, wie gewöhnlich) durch die Vorzüge des Wolframstahls aufgewogen werden.

Roheisen,  
Stahleisen,  
Stahl.

C. W. Siemens (1) beschreibt neue Arten der Gussstahlfabrikation mittelst Regenerativ-Gasöfen, welche sowohl directe Erzeugung aus den Erzen, wie aus Roheisen, Stahl- und Stabeisenabfällen gestatten. Die Erze, so wie der als Zuschlag dienende Kalk werden in Gasöfen geröstet, dann in Trichtern, welche über den Schmelzöfen liegen, durch Kohlenoxyd reducirt und gelangen darauf direct in letztere. Die Trichter dienen bei der Verarbeitung von fertigem Eisen zum Vorwärmen und zum Beginnen des Entkohlens.

J. Gruner (2) giebt eine kurze Uebersicht der neueren Verfahrungsweisen zur Darstellung von Gufseisen, Schmiedeeisen und Stahl nach Martin (3), Siemens (4), Chenot (5), Sievier, Ponsard (siehe oben), Ellershausen (siehe oben) und Boëtius (auf Anwendung eines Gasgenerators beruhend, welcher nach dem Princip der Appolt'schen (6) Coaksöfen construiert ist), nebst Abbildungen der bezüglichen Apparate.

Wedding (7) bringt, um Verwirrung durch die vielfachen Namen, welche für die verschiedenen Stahlsorten auftauchen, zu verhindern, einen Entwurf zu einer all-

(1) Dingl. pol. J. CXCI, 213 aus Armengaud, Génie industriel, Mai 1869, 255. — (2) Ann. min. [6] XVI, 281. — (3) Jahresber. f. 1865, 764. — (4) Jahresber. f. 1868, 915. — (5) Jahresber. f. 1866, 887. — (6) Jahresber. f. 1858, 662. — (7) Dingl. pol. J. CXCI, 449 aus Berg- und hüttenmännische Zeitung 1869, Nr. 44.



Rohisen,  
Stabeisen,  
Stahl.

B. Kosmann (1) veröffentlichte eine Arbeit über Krystalle, welche sich in der Puddelschlacke des Stahlwerkes Hombourg-haut bei St. Avold fast täglich bilden. Durch sorgfältige Untersuchung der isolirten, dem Eisen-Olivin gleichenden Krystalle ermittelte Derselbe, daß in ihnen 0,29 pC. metallisches Eisen, 1,43 FeS, 3,31 Fe<sub>4</sub>P, 5,99 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mit Spuren Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 3,39 (3 MnO, PO<sub>5</sub>) + 2 (3 CaO, PO<sub>5</sub>) und 80,20 2 RO, SiO<sub>2</sub>, letzteres aus 24,04 SiO<sub>2</sub>, 47,50 FeO, 7,35 MnO, 0,82 CaO und 1,49 MgO bestehend enthalten sind. Mangan, Kalkerde und Magnesia stammen theils aus dem verwendeten Shafhäutl'schen Pulver, theils aus einem Zusatz von dolomitischem Muschelkalk; das Magneteisen liefs sich in Dünnschliffen an seinen schwarzen undurchsichtigen, meist dendritischen Krystallen als Einmischung erkennen.

Kosmann folgert aus Seinen Analysen, daß die Reinigung des Eisens beim Frischen nicht allein durch Oxydation, sondern auch durch Bildung von Schwefel- und Phosphoreisen geschieht, welche, specifisch leichter als metallisches Eisen, sich als eine Art von Stein der Schlacke beimischen. — Von Wichtigkeit ist, daß das Monosilicat nicht die so leicht zu verschlackende Base, das Eisen-oxyduloxyd, in sich aufgenommen hat, sondern daß beide neben einander auskrystallisirt sind. Es bestätigt dies den hüttenmännischen Grundsatz, daß, wenn einer gewissen Temperatur eine bestimmte Zusammensetzung des gebildeten Silicates entspricht, dasselbe trotz eines vorhandenen Ueberschusses an Basen keine Veränderung, aufer durch die Verdrängung einer Base durch eine andere, mehr erfährt.

Senft (2) giebt die Analyse einer krystallisirten Schweißofenschlacke, welche sich auf der Hütte Neuschott-

(1) Pogg. Ann. CXXXVII, 186; Chem. News XX, 72. — (2) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 831.

land bei Steele a. d. Ruhr im Fuchs beim Kaltlegen des Ofens gebildet hat. Dieselbe besteht aus 30,7  $\text{SiO}_2$ , 0,7  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5,9  $\text{FeO}$ , 60,2  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,6  $\text{MnO}$ , 0,3  $\text{CaO}$ , einer Spur  $\text{Mg}$ , 1,1  $\text{PO}_5$  und 0,2 S.

**Aluminium.**

Gauduin (1) will Aluminium dadurch darstellen, daß Er das Fluoraluminium einer bei Rothgluth schmelzenden Mischung von gleichen Theilen Kryolith und Kochsalz durch den galvanischen Strom reducirt.

**Cadmium-  
legirung.**

E. Hofer-Grosjean (2) empfiehlt für den Stereotypdruck eine Legirung von 50 Th. Blei, 36 Th. Zinn und 225 Th. Cadmium, welche leichter schmelzbar und härter ist, als die jetzt gebräuchlichen Wismuthlegirungen.

**Bronzen.**

M. Nevole (3) analysirte ein Schmelzungsproduct aus Pompeji. Dasselbe enthält 55,04 Cu, 29,56 Fe, 10,67 Zn, 3,53 Sb, 1,12 Pb und 0,08 Si. Sein spec. Gewicht bei 13° ist 6,66, die Farbe prächtig goldgelb.

A. Vogel (4) fand in einem falschen Sechskreuzerstück von 2,066 spec. Gewicht, dessen Gepräge sehr scharf war, 93,1 Cu, 6,7 Sn und Spuren von Zink.

G. E. Lichtenberger (5) ermittelte die Zusammensetzung verschiedener Klingeln von heller, der des Neusilbers ähnlicher Farbe, und hohem, hellem und angenehmem Ton.

I größere Hausglocke; II kleinere Klingel; III Schelle zu Schlittengeschrren; IV gewöhnliche gelbe Klingel:

	I	II	III	IV
Kupfer	83,22	83,09	84,50	79,90
Zinn	16,76	16,80	15,42	20,03
	99,98	99,89	99,92	99,93

(1) Monit. scientif. XI, 62. — (2) Chem. News XX, 32. — (3) J. pr. Chem. CVI, 312; Chem. News XIX, 286. — (4) N. Rep. Pharm. XVIII, 371. — (5) Dingl. pol. J. CXCI, 88 aus Deutsche Industriezeit. 1869, Nr. 24; Chem. Centr. 1870, 532; Chem. News XX, 96.

A. Riche (1) hat Seine Untersuchungen über Legi-<sup>Bronzen.</sup> rungen (2) fortgesetzt. Er weist zunächst mit Hülfe einer aus 80 Cu und 20 Sn bestehenden Bronze nach, daß deren Dichtigkeit durch Ablöschen (Härten) vermehrt, durch Ausglühen (Anlassen) aber wieder vermindert wird. Die Wirkungen dieser Operationen sind also den beim Stahl beobachteten geradezu entgegengesetzt. Während ferner die Dichtigkeit des Stahls durch den Stoß eines Prägewerks nicht verändert wird, wächst die der Bronze beträchtlich, besonders wenn mit der Einwirkung des Stoßes wiederholte Härtung verbunden wird. Diefß erklärt, weshalb ein häufiges Anlassen der stählernen Münzstempel möglich ist und weshalb gehärtete Bronze unter dem Hammer reißt. Oft dem Härten und Anlassen ausgesetztes Kupfer wechselt dagegen seine Dichtigkeit nicht mehr; dieselbe fällt von 8,921 auf 8,781 und damit werden auch die übrigen Eigenschaften unveränderlich. Trotzdem macht seine Weichheit dasselbe zur Ausmünzung geeignet; siebenmaliges Passiren des Prägewerks mit eben so häufigem Anlassen genügen zur Vollendung einer Medaille von 50 bis 68 Millimeter Durchmesser, während die Operationen bei Bronze aus 97 Cu, 3 Sn zehnmal, aus 96,5 Cu, 3,5 Sn zwölfmal, aus 96 Cu, 4 Sn dreizehn- bis vierzehnmal und aus 95 Cu, 5 Sn mindestens sechzehnmal wiederholt werden müssen. Zink macht die Legierungen etwas weicher; 14 Operationen genügten für 95 Cu, 4 Sn, 1 Zn; 16 bis 18 für 94 Cu, 2 Sn, 2 Zn.

Riche (3) bespricht ferner das Mislingen der bisherigen Versuche, aus der Bronze der Türken und Chinesen Tam-Tams und Cymbeln herzustellen. Er findet

(1) Compt. rend. LXIX, 348; Instit. 1869, 241; Monit. scientif. XI, 824; Dingl. pol. J. CXCV, 126. — (2) Jahresber. f. 1868, 269. — (3) Compt. rend. LXIX, 985; Instit. 1869, 854; Monit. scientif. XI, 1148; Bull. soc. chim. [2] XIII, 87; Dingl. pol. J. CXCV, 75; Chem. News XX, 249.

**Bronzen.** die Ursache hiervon in der Zunahme der Dichtigkeit, welche sich beim Hämmern von Bronze in der Kälte zeigt. Die Orientalen arbeiten nachgewiesenermaßen bei hoher Temperatur, offenbar, damit die durch die Wärme hervorbrachte Ausdehnung der eintretenden Verdichtung das Gleichgewicht halte. In der That zeigten Versuche, welche in der Pariser Münze mit Bronzen von 18,5 bis 21,5 pC. Zinngehalt ausgeführt wurden, die Richtigkeit dieser Ansicht. Das Metall ist in der Kälte spröde wie Glas, bessert sich aber zwischen 300 und 350° und läßt sich bei Rothgluth wie Eisen oder Aluminiumbronze bearbeiten. Es ist leicht, Platten von 1 Millimeter Dicke herzustellen, welche grofse Klangfähigkeit besitzen. Auch das Walzen und Zerschneiden gelingt gut in der Glühhitze. Das Korn der Legirung ist dabei fein und gleichmäfsig wie das des Stahls. Die Dichtigkeitsänderungen beim Verarbeiten in der Wärme sind kaum merkbar, Bronze mit 21,5 Zinn zeigte gegossen das spec. Gewicht 8,938, ausgehämmert 8,929; mit 18,5 Zinn : gegossen 8,882, gehämmert 8,938; mit 20 Zinn : gegossen zwischen 8,912 und 8,924, gehämmert 8,920.

Veranlassung zu diesen Arbeiten gab besonders ein Reisebericht P. Champion's, der in China die Fabrikation der Gongs selbst kennen lernte. G. Bergeron (1) reproducirt Dessen Beschreibung der üblichen Manipulationen und die derselben beigegebene Analyse. Nach dieser enthält die ächte chinesische Gongbronze 82 Cu, 17 Sn, 1 Fe und eine Spur Nickel.

G. Magnus (2) berichtet über Versuche zur Erlangung einer schönen Patina auf Bronzen in grofsen Städten. In letzteren, besonders solchen, in denen Kohlen als Brenn-

(1) Monit. scientif. XI, 1125 aus Industries anciennes et modernes de l'empire chinois par St. Julien et P. Champion. Paris, Lacroix 1869. — (2) Pogg. Ann. CXXXVI, 480; J. pr. Chem. CVII, 496; Dingl. pol. J. CXCI, 477; Monit. scientif. XI, 736; Phil. Mag. [4] XXXVII, 401.



material dienen, erhalten auf öffentlichen Plätzen auf-<sup>Bronzen.</sup>gestellte Bronzemonumente ein dunkles, schmutziges, dem Gufseisen ähnliches Ansehen. Schon früher (1) wurde nachgewiesen, daß die Zusammensetzung der Legirung hierauf ohne Einfluß ist. Durch zufällige Beobachtungen veranlaßte Versuche ergaben nun, daß eine Behandlung der Oberfläche mit Fett im Stande ist, dem erwähnten Uebelstande zu begegnen. Die Bronzen werden jeden Monat einmal, nach vorausgegangener Reinigung mit Wasser, mit Knochenöl oder Olivenöl überstrichen und sogleich mittelst wollener Lappen wieder abgerieben. Dadurch nehmen dieselben eine sehr schöne dunkelgrüne Patina an, während eben so lange (fünf Jahre) am gleichen Ort aufgestellte ohne diese Behandlung stumpf und schwarz werden. Wahrscheinlich wirkt das Oel nur dadurch, daß es das Anhaften von Feuchtigkeit und Staub verhindert, welche Gase und Dämpfe absorbiren, und wird voraussichtlich auch die Bildung der weißen, kreideartigen Stellen in den Wasserläufen der Monumente verhüten.

Ph. Neumann (2) empfiehlt zur Herstellung einer dauerhaften schwarzen Patina auf Zink, besonders für dessen Verwendung an Stelle der schwarz gebrannten Messinggegenstände, eine Behandlung mit salpeters. Manganoxydul. Die energisch reducirende Wirkung des Zinks schließt die Anwendung der auf Messing gebrauchten Mittel (salpeters. Kupfer) aus und die bisher vorgeschlagenen Ueberzüge von in feinvertheiltem lockerem Zustande ausgeschiedenen Metallen entbehren des erforderlichen Zusammenhanges. Trägt man aber eine durch Neutralisiren von Salpetersäure mit kohlens. Manganoxydul erhaltene Lösung auf Zinkgegenstände auf und erhitzt auf etwa 250°, so bildet sich eine fest anhaftende, tief schwarze Schicht von

(1) Jahresber. f. 1864, 755. — (2) Dingl. pol. J. CXCH, 479; N. Rep. Pharm. XVIII, 414; Chem. News XX, 58.

Mangansuperoxyd, welche allen Anforderungen genügt. Die Technik ist hierbei dieselbe wie beim Schwarzbrennen des Messings. Am Geeignetsten erwies sich die Anwendung einer Lösung von 54 Grm. der durch Eindampfen im Vacuum erhaltenen Krystalle ( $\text{MnO}$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $6\text{HO}$ , berechnet 24,74, gefunden 24,52 pC.  $\text{MnO}$ ) in 1 Liter Wasser, oder von 1,125 spec. Gewicht bei  $17^\circ,5$  und eine sieben- bis achtmalige Wiederholung des Auftragens, Abbrennens und Bürstens.

Zaliwski (1) bronziert Gegenstände aus Guß- oder Schmiedeeisen durch Eintauchen in geschmolzenen Schwefel, welcher mit Kienruß versetzt ist. Die Oberfläche derselben widersteht nach dem Abtropfen der Einwirkung verdünnter Säuren, nimmt eine hübsche Politur an und hat das Aussehen oxydierter Bronze.

Metallüber-  
züge.

Thompson (2) überzieht Eisen- und Stahlgegenstände, welche galvanisch vergoldet, versilbert, verplatinirt oder verkupfert werden sollen, zuerst in einer Mischung zweier Lösungen, von welchen die eine 10 Th. Ferrocyan- kalium und 40 Th. Wasser, die andere 3 Th. Kalihydrat und 6 Th. Wasser enthält, mit einer dünnen Eischicht. Als positiver Pol dient eine Eisenplatte von gleicher Oberfläche mit der des zu behandelnden Körpers, die Temperatur der Mischung wird auf  $45^\circ$  erhalten und die Stromstärke muß so regulirt werden, daß nur schwache Gasentwicklung stattfindet. Die Operation erfordert im Mittel drei Stunden Zeit.

R. Böttger (3) versilbert Gußeisen direct mit Zuhülfenahme zweier oder dreier mäßig starker Elemente in einer Lösung von 1 Loth Höllenstein, 2 Loth Cyankalium und 1 Loth Kochsalz in 64 Loth Wasser. Die Salze müssen

(1) Compt. rend. LXIX, 930; Chem. Centr. 1870, 352; Chem. News XX, 225. — (2) Monit. scientif. XI, 63. — (3) Dingl. pol. J. CXCI, 250 aus pol. Notizblatt 1869, Nr. 1; Chem. Centr. 1869, 816; Chem. News XIX, 274; Bull. soc. chim. [2] XII, 163; Monit. scientif. XI, 496.

getrennt gelöst, das Gufseisen mit Salpetersäure von 1, spec. Gewicht schwach angeätzt werden.

Kuhnheim (1) verkupfert Gufseisen nach Weil's (2) Verfahren. Die Gegenstände werden, mit einem Zinkdrah in Windungen von etwa 6 Zoll Entfernung umwickelt, i eine Lösung von 800 Grm. caustischer Soda, 1500 Grm Seignettesalz und 350 Grm. schwefels. Kupfer in 10 Lite Wasser gebracht. Zur Erzeugung eines Bronzeüberzug braucht man nur den Gehalt der Lösung an Kupfer u das Zwei- bis Dreifache zu vermehren.

Maistrasse-Dupré (3) verzinnt Gegenstände vo galvanisirtem (mit Zinküberzug versehenem) Eisen mi Hülfe einer Batterie, welche aus Zink- und Kupferplatte von 1,2 Meter Länge und 0,7 Meter Breite in einem Blei trog mit hölzernen Scheidewänden besteht, und als Flüssig keit für die ersteren Schwefelsäure von 1,06 spec. Gewicht für die letzteren eine Lösung von gleichen Theilen Blei zucker und Kochsalz enthält. Diese soll acht Tage lang constante Wirksamkeit zeigen und dabei nur zwei Franke. Kosten verursachen. Das niedergeschlagene Zinn wir zum Schmelzen gebracht und hierdurch eine dauerhaft und gute Verzinnung auch bei solchen Gegenständen erzielt, welche nicht auf die gewöhnliche Weise verzinn werden können.

In Folge der Untersuchungen von J. Jeannel, wel cher fand, daß in Bordeaux häufig Legirungen von Zinn und Blei, welche 25 bis 50 pC. des letzteren Metalles ent halten, zum Verzinnen der Küchengeräthe benutzt werden verlangt Gobley (4) die gesetzliche Feststellung, daß nur Legirungen von Zinn mit 1 bis 2 pC. anderer Metall zum Verzinnen angewandt werden dürfen. Er wünsch

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 349 aus Schweiz. pol. Zeitschr. 1866 114. — (2) Jahresber. f. 1864, 758. — (3) Chem. News XX, 227 au Les Mondes, October 1869. — (4) J. pharm. [4] IX, 232.

**Metallüber-  
züge.** ferner, daß die in Frankreich  
lassung gegebene Verordnung,  
mit einem 16 bis 18 pC. betrag  
kehr zulässig sind, wegen de  
dieser Legirung durch Bier, Cid  
ändert werde, daß nur ein E  
gestattet sei. Verschiedene unte  
utensilien enthielten 22, 29, 42  
es ergab sich, daß Geräte au  
20 bis 30 pC. Antimon bestel  
rationeller Weise nicht mit der l  
dern durch chemische Analyse

Feuquières hat nach ei  
het (1) auf galvanischem Wege  
Eisen hergestellt, deren spec. G  
Diese lassen sich in der Kälte l  
schränktem Maße, da sie här  
Eisen. Sie cementiren sich leic  
chende Salpetersäure getauchtes  
ihnen ertheilten Magnetismus in

**Metallfä-  
de, Säuren,  
Alkalien,  
Salze  
Sauerstoff.** O. Kellner (2) theilt mit,  
Köln gelungen ist, eine Flüss  
welche in einer eigens dazu con  
führung von Sauerstoff verbra  
mäßiges und außerordentlich  
Philipps (3) selbst beschreibt

(1) Bull. soc. chim. [2] XI, 430 a  
ment 1868, 278; vgl. Jahresber. f. 1  
CXCI, 420 aus Journ. f. Gasbeleuch  
Pharm. CLXXXVIII, 193. — (3) Arch

Magnesia- und Chlormagnesiumcylindern und ihr Verhalten in der Knallgasflamme.

E. Vial (1) macht auf die vielfachen Vortheile aufmerksam, welche die Verwendung eines möglichst wasserstoffreichen Gases zu Zwecken der Heizung und Beleuchtung darbietet, und schlägt deshalb vor, die Darstellung des Gases aus Steinkohlen in zwei getrennte Operationen zu theilen: 1) Erzeugung von Dämpfen bei niedriger Destillationstemperatur; 2) Zerlegung dieser durch Ueberhitzung, also Production entkohlten Wasserstoffgases.

C. Schinz (2) bezweifelt, daß diese Methode Aussicht auf Erfolg hat, da die bei der Zersetzung der Kohlenwasserstoffe, des Ammoniaks, Schwefelwasserstoffs u. s. w. eintretende Vergrößerung des erhaltenen Gasvolumens durch die nöthige Verdoppelung des Brennstoffaufwandes vertheuert wird. Er empfiehlt dagegen den Gebrauch des sogenannten Wassergases (eines Gemisches aus gleichen Volumen Kohlenoxyd und Wasserstoffgas), indem Er sich sowohl auf eigene Versuche, als auf die von Verver (3) stützt. Dasselbe soll um die Hälfte billiger sein, als Wasserstoff, und doch ganz dasselbe leisten, wie dieser. Die Bedenken, welche wegen der Giftigkeit des Kohlenoxydgases erhoben worden sind, werden von Ihm als unbegründet dargestellt. Zur Controle, nöthigenfalls zum Ersatz, der Analysen solcher Gasmischungen giebt Schinz einen Apparat zur Bestimmung des spec. Gewichts der Gase an, der, dem Bunsen'schen (4) nachgebildet, das Arbeiten mit einem grossen, über Kochsalzlösung befindlichen Volumen ermöglicht.

Derselbe (5) hat später einen Wassergasapparat construirt, welcher in der Zeiteinheit über 100mal mehr Gas

(1) Dingl. pol. J. CXCH, 382 aus Armengaud's Génie industriel, Januar 1869, 12. — (2) Dingl. pol. J. CXCH, 388. — (3) Jahresber. f. 1858, 668. — (4) Jahresber. f. 1857, 12. — (5) Dingl. pol. J. CXCH, 47.

liefert, als ein gleich großer Kohlengasrechnung zeigt, daß die Kosten der Belkohlengas doppelt so groß sind, wie die gleicher Zusammensetzung erhaltbaren lenoxyd und Wasserstoff, wenn über letzteren geeignete Platinnetze angebrac

Wasser.

G. Tissandier (1) bespricht die fang und Reinigung des Wassers für i Er verwirft die Titrirung mit Seifenl ässig bei gypshaltigem Wasser und s noch zwei Klassen, kalkhaltiges und cor teres, salpeters. Magnesia oder Chlormag wird daran erkannt, daß ein Auszug standes mit 40 procentigem Alkohol nac beim Glühen entweder rothe Dämpfe vo oder weiße saure von Salzsäure giebt. kalk macht corrosives Wasser unschädli lung von Magnesia Kalksalze entsteh Wasserdampf nicht zerlegt werden.

E. Monier (2) will kalkhaltiges der Seine, durch Zusatz von Oxalsäure haben, daß es fast dem Regenwasser g

E. Willigk (3) fand im Grubenw schen Kohlenwerks, welches Steigrohr, damit gespeister Dampfkessel stark a 0,0470  $\text{KOSO}_3$ , 0,1376  $\text{NaOSO}_3$ , 0,668  $\text{MgOSO}_3$ , 0,3745  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 3  $\text{SO}_2$ , 0,1057  $\text{A}$   $\text{ZnOSO}_3$ , 0,0251  $\text{SiO}_2$ , 0,0264 organi Verlust), Spuren von Mangan und Chl über Coakscinder wurde der Salzgehalt verändert. Durch Stehen über körnige nach drei Tagen die saure Reaction a

(1) Monit. scientif. XI, 313. — (2) Com. Institut. 1869, 321; Monit. scientif. XI, 1055; Ch. (3) Dingl. pol. J. CXCH, 212; Chem. News XI

von Eisenoxydhydrat veranlaßt; Kreide bewirkte schon in 30 Minuten. Am Vortheilhaftesten zeigte die Anwendung von Witherit zur Verbesserung des n. Nach dem Filtriren des Wassers durch eine 110 hohe Säule von kleinen Stückchen Witherit waren Eisensalze mehr nachzuweisen; der Gesamtgehalt Schwefelsäure wurde von 1,0955 auf 0,7754 vermindert. Verbindungen dieser Säure mit den Metalloxyden zerlegt, während die der Alkalien und alkalischen unverändert blieben. Es läßt sich also mit Hilfe Witherit eine ausreichende Reinigung des sauren enwassers ohne erhebliche Kosten bewerkstelligen.

H. Reinsch (1) will gefunden haben, daß fein gemener Witherit Gypslösungen zersetzt, und empfiehlt eben deshalb (da der gebildete kohlen. Kalk sich Kochen abscheiden läßt), als Mittel zum Weichen gypshaltigen Brunnenwassers.

E. Weifs (2) in Basel liefert zur Verhütung der Kesselsteinbildung unter dem Namen Lithoreactif eine Mischung, welche 80 pC. Natronlauge von 34° Bé., 15 pC. Milch (1 Th. gebrannter Kalk auf 3 Th. Wasser) und 5 pC. Melasse oder Syrup enthält. Dieselbe soll besonders dadurch vortheilhaft wirken, daß sie die aus dem Kesselsteinwasser herrührenden Fette vollständig vereinigen Theil der Kalksalze (unter Bildung von Zucker?) löst und den Rest sofort als amorphen Niederschlag fällen.

Alter Kesselstein wird zerstört und zur Verhinderung der Kesselsteinbildung von neuem soll für das härteste Wasser 800 Liter nur 1 Kil. erforderlich sein.

M. Triepcke (3) beobachtete, daß ein Wasser mit

(1) N. Jahrb. Pharm. XXXII, 283; Chem. Centr. 1870, 68. — (2) N. Jahrb. Pharm. XXXII, 238 aus Deutsche Industriezeitung 1869, Dingl. pol. J. CXCV, 249; Chem. News XX, 312. — (3) Dingl. pol. J. CXCV, 82 aus Deutsche Industriezeitung 1869, Nr. 37; Chem. News XX, 249.

**Wasser.** 0,00068 pC. Kalksalzen i  
 sationswassers in kurzer  
 gespeister Dampfkessel  
 leiten abgehender Dampf  
 durch der Kalkgehalt auf  
 genügte 18stündiger Geb  
 Nach Zusatz von 1 Pfun  
 Pfund Wasser und Filt  
 blieben die Kessel dich  
 aber die Nietungen undic  
 halb, daß der Sodazusat  
 unreinigungen, wie nach  
 Speisewassers bemessen

W. Mrazek (1) erl  
 gespeisten Dampfkessel  
 stein von mikrokristallin  
 lyse nach aus 47,41 pC  
 5,67 HO, 0,50 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, A  
 Spuren von SrO, NaO, f  
 Kohlensäure und nur so  
 die Kalkerde zur Neutrali  
 daß die Magnesia nur ar  
 spec. Gewicht 2,81 bei 1  
 Gemenge von Anhydrit u  
 bildung erklärt sich aus  
 des Kesselinhalts. Das  
 sten Stande im Kessel noc  
 in 10000 Th. Der Kei  
 Wassermasse und ergab  
 22,36 CaO, 1,67 MgO,  
 PbO und MoO<sub>3</sub>, Spure  
 CO<sub>2</sub>, 8,37 SO<sub>3</sub>, 0,13 S  
 24,51 Wasser, Holzspitt  
 für die Magnesia keine f

(1) Dingl. pol. J. CXCIV



die Schwefelsäure wie die Kohlensäure in Anspruch ni  
Da das Magnesiahydrat in Wasser schwerer löslich is  
schwefels. Kalk, so kommen auf 100 Th. Kalkerd  
Wasser 8,5, im Schlamm 28,5 und im Stein 36,5  
Magnesia. Mrazek nimmt an, daß die Magnesia urspi  
lich an Schwefelsäure gebunden war, aber durch das U  
maß überhitzten Wassers aus dieser Verbindung abge  
den wurde, während ihre Säure sich durch den im Sch  
suspendirten kohlen. Kalk sättigte.

E. Reichardt (1) liefs einen Kesselstein analy  
welcher aus einem jährlich mit einem Gemisch von  
und Pech angestrichenen Kessel herrührte. Die An  
ergab in 100 : 2,10 Wasser, 8,87 Thon und Sand,  
Oel und Pech, 1,80  $\text{CaOSO}_3$ , 1,20  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,22  $\text{FeO}$ ,  
 $\text{CaOCO}_3$ , 9,60  $\text{MgOCO}_3$ .

D. Cunze (2) fand in dem Feuerrohr eines mit B  
kohlen geheizten Kessels starke Krusten von gelber F  
die sich in Folge einer Undichtheit dort abgesetzt h  
Dieselben enthielten Thonerde- und Eisenoxyd-Ammo  
alaun neben etwas Eisenvitriol.

F. Braby (3) beschreibt ein Verfahren, aus Gasw  
welches gewöhnlich in 80 Th. 1 Th. Ammoniak ei  
und deshalb häufig den Transport von kleinen und  
legenden Gaswerken nach den Fabriken von Ammo  
salzen nicht lohnt, auf einfache Weise eine reine 21  
centige Lösung herzustellen. Dasselbe verspricht also  
nur erheblichen Gewinnst, sondern auch vermehrte  
duction und ist Ihm in Gemeinschaft mit Bagge pat  
worden. Das auf 40 bis 95° erwärmte Gaswasser wi  
einem schmiedeisernen Kessel unter fortwährendem

(1) Dingl. pol. J. CXIII, 310; Chem. News XX, 11

(2) Zeitschr. Chem. 1869, 255 aus Z. d. V. f. Rübenn.-Indust. im  
1868, 672. — (3) Rep. Br. Assoc. 1869, Transact. 63; Chem. New  
182, 194; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 128; Dingl. pol. J. C  
373; N. Jahrb. Pharm. XXXIII, 326; Chem. Centr. 1870, 229.

**Ammoniak.** rühren mit gelöschtem K  
Boden des Kessels liegend  
kräftiger Luftstrom hinein  
eines Rührers vertheilt; di  
daß die Flüssigkeit leicht  
giebt. Letztere geht in  
Reiniger über, wird dann  
kühlt und gelangt entwed  
Gefäße, welche zu einem  
gefüllt, oder in solche, di  
In denselben erfolgt die A  
letzter Rest an eine Eis  
bevor die Luft ins Freie  
darauf nur durch Sand fil  
Reinheit für seine Ableitu

**Schwefel.** E. und P. Thomas  
Schwefels von beigemengt  
Hülfe von Wasserdampf, v  
einen großen, mit Holzma  
der werden mit Schwefe  
der Cylinder geschlossen  
ihm enthaltene Luft ausge  
einleiten wird bald der S  
reicht und nach 1 bis 1½  
selfrei. Nun läßt man  
Spannung vorhandenen D  
treten, um aus diesem die  
ersten und beschickt ihn  
24 Stunden zehn Saigerur

E. Pelouze (2) schl  
des Schwefels in erhitzt

(1) Dingl. pol. J. CXCI, 36  
industrielle, fünfte Aufl., Paris 18  
Monit. scientif. XI, 1147; Bull.  
XIX, 262; Ber. d. deutsch. che  
1869, 196.

Ausziehen desselben aus armen Erzen oder der gebrauchten Reinigungsmasse der Gasfabriken zu benutzen. Besonders sind die schweren Oele dem Schwefelkohlenstoff vorzuziehen, da sie viel billiger sind und nicht bis nahe an ihren Siedepunkt erhitzt zu werden brauchen. Schwefel, der aus 40 pC. enthaltender Reinigungsmasse mit auf 130 erhitztem Theeröl ausgezogen war, bildete wegen beigemengten Theers schwarze Krystalle, liefs sich aber durch Destillation vollständig reinigen. Das in den Rückständen bleibende Theeröl wird mit Hülfe von Wasserdampf wiedergewonnen.

Gerstenhöfer's (1) Röstofen, welcher zuerst 1866 bei Freiberg versuchsweise angewendet wurde, hat in kurzer Zeit eine weite Verbreitung gefunden. Er erlangte eine grofse Bedeutung für die Metallurgie dadurch, da er die Verwendung fast aller schwefelhaltigen Erze und Hüttenproducte zur Schwefelsäurefabrikation ermöglicht. Wir verweisen deshalb auf die ausführliche Beschreibung des Ofens zu Eckardthütte im Mansfeldschen, mit welcher 1867 8069 Centner Schwefelsäure durch Röstung von Kupferstein gewonnen sind.

Coignet (2) schlägt vor, Gelatine aus Knochen mit Hülfe von schwefliger Säure, welche den phosphors. Kalk löst, darzustellen.

A. Bobierre (3) bemerkt hierzu, Er habe schon 1866 der Pariser Academie eine Notiz übergeben, in welcher sowohl diese Verwendung der schwefligen Säure, wie auch die Aufschliessung natürlicher Phosphate für Agrikulturzwecke mit Hülfe derselben beschrieben sei. Phosphorit und Apatit müfsten jedoch, wegen des geringen Gehalts

(1) Dingl. pol. J. CXCIII, 385 aus Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen i. d. preuss. Staate XIV, Lief. 1. — (2) Monit. scient. XI, 448. — (3) Compt. rend. LXIX, 205; Instit. 1869, 217; Mon. scientif. XI, 785; Bull. soc. chim. [2] XIII, 91.

Schweflige  
Säure.

wässriger schwefliger Säure, mit un-  
Lösungen behandelt werden.

B. W. Gerland (1) fand, daß  
ger Säure in 1000 CC. Wasser e-  
frisch gefüllten dreibasisch-phosphor  
CaO, 82,89 Grm. PO<sub>5</sub>) und 141,82 C  
Wasser aus Knochenasche 47,42 Gr  
CaO und 2,79 Grm. MgO lösten.  
annehmen, daß Verbindungen von  
entstanden seien. Beim Kochen dies  
weißes krystallinisches Pulver nieder  
3 CaO, PO<sub>5</sub>, SO<sub>2</sub>, 2HO zukommt.  
Trocknen bei 130° nicht verändert,  
feuchte Luft oder kaltes Wasser, de-  
tendes Kochen bei Luftabschluß theil-  
Im Boden trat rasch Oxydation ein;  
freiem Thon zeigten nach drei Mon-  
schwefliger Säure mehr. Es entstat  
sisch-phosphors. Kalk, welcher leich-  
hohem Grade als Dünger wirkte. 1  
der Verbindung stark absorbiert und  
daß baldige Oxydation erfolgte. 1  
Grunde schlägt Gerland den Geb-  
Kalkphosphats zu Desinfectionszweck-  
selbe völlig geruchlos ist und nur b-  
Säuren schweflige Säure ausgiebt.

Schwefel-  
säure.

Cotelle (2) will die Anwendur  
und Bleipfannen bei der Concentrat-  
dadurch umgehen, daß Er die Kamm-  
Bimssteinstücken sickern läßt, die  
aus feuerfesten Steinen gebauten Cyli-  
fortwährend von heißer Luft durchs-

(1) Chem. News XX, 269. — (2) Mc-  
pharm. [4] X, 32; Chem. News XX, 107.

J. Fleischer (1) fand, daß eine käufliche Schwefelsäure von 70° Bé. (angeblich aus einer Stettiner Fabrik stammend) nach monatelangem Stehen an feuchter Luft noch 60° zeigte. Beim Verdampfen derselben bildeten sich Krystalle auf dem Boden der Abdampfschale, welche schwefels. Natron zu sein schienen. Die Säure war demnach zur Hervorbringung eines hohen spec. Gewichts durch einen Salzzusatz verfälscht worden. Dies kann die häufigen Klagen über die schlechte Beschaffenheit von Indigokarmen erklären.

W. Weldon (2) giebt eine ausführliche Beschreibung seines Verfahrens der Chlorfabrikation mittelst einer continuirlich regenerirten Manganverbindung (3). Diese ist das Calciummanganit (manganig. Kalk), aus gleichen Aequivalenten Mangansuperoxyd und Kalkerde bestehend, welche sich bildet, wenn Manganchlörür bei Gegenwart eines Ueberschusses von Aetzkalk der Einwirkung der Luft ausgesetzt wird. Die ganze Menge des vorhandenen Mangans wird bei richtig geleiteter Operation in Mangansuperoxyd verwandelt, welches in Bezug auf die daraus mit Salzsäure zu entwickelnde Chlormenge wegen seiner Verbindung mit Kalk denselben Werth hat, wie das Manganoxyd. Doch erfordert die künstliche Bereitung des letzteren fünfmal mehr Zeit, wie die des Calciummanganits, wahrscheinlich weil in letzterem Fall Mangansuperoxydlösungen entstehen wie aus der dunklen Portweinfarbe derselben hervorzugehen scheint. Die Leichtlöslichkeit der Verbindung bedingt eine weit vollständigere Ausnutzung der zur Chlor

(1) *Monit. scientif.* XI, 500 aus der *Musterzeitung*; *J. pharm.* [4] X, 286; *Chem. News* XIX, 227; *N. Rep. Pharm.* XVIII, 441; *Rus. Zeitschr. Pharm.* VIII, 579; *N. Jahrb. Pharm.* XXXI, 315 aus *Deutsch. Industriezeitung* 1869, 208. — (2) *Chem. News* XX, 109; *Rep. B. Assoc.* 1869, *Transact.* 79; *Dingl. pol. J.* CXIV, 51; *Chem. Cent.* 1870, 76; *Monit. scientif.* XII, 118; *J. pharm.* [4] XII, 45; *Bull. soc. chim.* [2] XII, 497. — (3) *Jahresber. f.* 1867, 911.

entwicklung dienenden Salzsäure, natürlichen Superoxyds möglich, und durch vor der Oxydation erfolgende reinigungen ( $\text{Fe}_2\text{Cl}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{Cl}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ) Lösung mit Hilfe von kohlens. E. rein erhalten wird, so ist die Ersparnis erheblich. Die Fabriken behalten also denselben zur Regeneration von Schwefelrückständen übrig, obwohl sie mehr billig darzustellen können, als bisher mit den schädlichen Chlormanganlaug Chlorcalcium fortzuschaffen ist und es an Manganerzen.

Thiercelin (1) versuchte das aus Mutterlaugen des Perusalpeters entweichende schweflige Säure abzuscheiden. Durch schwefels. Natron, welches den Salp. Jod in einem Zustande, der das Troch. Er wandte deshalb später salpetrige Eisensalze an, die man durch Anzünden 5 Th. Salpeter und 1 Th. Kohle erhält. geschlagene Jod lässt sich leicht auswaschen, enthält aber gegen 20 pC. Unreinigkeiten. Mutterlaugen bei der Fällung saure Reaction, ein wenig kohlens. Natron zugefügt.

Lauroy (2) ließ sich die Anwesenheit von Säure (durch Einwirkung von Salpetersäure Substanzen erzeugt und bei Stickoxydgemischen) zur Abscheidung des Jods benützen.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 79; 186; Chem. Centr. 1870, 591; N. Jahrb. Pharm. pol. J. CXCVIII, 175. — (2) Chem. News 1872, CXCL, 172.

L. Henry (1) benutzt zur Wiedergewinnung des Jods aus Quecksilberjodür, welches häufig als Nebenproduct z. B. bei der Darstellung von Jodcyan, erhalten wird, die leichte Zersetzbarkeit desselben durch Eisen oder Zink. Das Jodür wird von granulirtem Zink oder Eisenfeilspänen unter Wasser durch Erhitzen schnell zerlegt; aus der erhaltenen Lösung kann man nach dem Filtriren das Jod durch schweflige Säure fällen (?).

Brisson (2) schlägt vor, Phosphor in einem Gebläse-<sup>Phosphor.</sup>ofen durch Einwirkung von Coaks auf Phosphorit unter Zuschlag einer Substanz, welche mit dem Kalk Schlacke bildet, darzustellen. Die Phosphordämpfe treten aus dem hermetisch geschlossenen Ofen mit den Verbrennungsgasen aus und werden durch Einleiten in Wasser condensirt; die Schlacke wird wie das Eisen aus Hochöfen abgestochen. Versuche im Grossen sollen befriedigende Resultate geliefert haben.

Knublauch (3) fand in einem portugiesischen Gra-<sup>Graphit.</sup>phit von einer angeblich neuen, aber nicht näher bezeichneten Fundstätte, welcher ganz den künstlichen, aus Graphit und Thon angefertigten Massen der Bleistiftfabriken gleich, 3,96 pC. gebundenes Wasser, 42,69 pC. Kohlenstoff und 53,53 pC. unverbrennliche Substanz. Letztere enthielt in 100 79,50 Thonerde, 19,14 Kieselerde und 1,36 Kalk.

N. Fedorow (4) erkannte, daß Brodie's (5) Reinigungsverfahren für Graphit (mit chlors. Kali und Schwefelsäure) nur bei blätterigen Varietäten zu gebrauchen ist, aber wenig von den anwesenden Beimengungen beeinflusst wird. Die Operation gelang gut mit Sidorow'schem, der

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 599; Zeitschr. Chem. 1870, 157; N. Rep. Pharm. XVIII, 750. — (2) Chem. News XIX, 311 aus Annales du Génie civil, 1869, Nr. 5. — (3) Dingl. pol. J. CXCLII, 493; Chem. News XX, 59. — (4) Zeitschr. Chem. 1869, 17. — (5) Jahresber. f. 1855, 297.

8,7 pC. Asche hinterläßt, j  
Graphit (aus Nertschinsk),  
Asche enthält.

Kohlensäure.

J. J. Thyfs (1) stellt  
Dietz in Seiner Sodafabrik  
lensäure dadurch her, daß  
Ofen Kalkstein mit Holz b  
röhre nimmt das Gas auf u  
umapülte Kühlröhren zu W  
mit Hülfe einer Pumpe in  
sind große Dampfkessel, mit  
Boden das Gas durch eine g  
austritt und absorbiert wird.  
reine Kohlensäure in großer  
Kessel enthalten 3266 Kil.  
gelöst) und zur Wiederholun  
vorgängige Abkühlung der S  
lern erforderlich. Doch gie  
nur ein Viertel ( $\frac{1}{2}$  Aeq.) s  
liegt deshalb ein großer Vo  
nutzung desselben. Die Ab  
langt 16, das Austreiben de  
Anheizen 6 Stunden. Jede  
meter oder 594 Kil. Kohlens  
von Soda aus Kochsalz mit  
wird. Aus 9000 Kil. Kalkst  
den 1782 Kil. reine Kohlens  
seln, deren Heizung 980 Kil.  
erhalten.

W. B. Dick und Comp  
Apparate zur Erzeugung von

(1) Monit. scientif. XI, 1101;  
Schlössing und Rolland, Jahres  
J. CXCV, 418 aus Engineering, C



Wasser, welches als Feuerlöschmittel dienen soll. Durch Einwirkung von Weinsäure auf doppelt-kohlens. Natron wird in 2 bis 5 Minuten die zur Herstellung des nöthigen Drucks erforderliche Gasmenge entwickelt.

Küntz und Jossinet (1) wollen schmelzende Chlor-<sup>Kali.</sup>alkalien durch überhitzten Wasserdampf direct in Kali- oder Natronhydrat und Salzsäure zerlegen.

K. v. Hauer (2) veröffentlicht die Analysen von drei <sup>Potasche.</sup> Potaschensorten, von welchen a. einfach calcinirt, b. doppelt mit kalter und c. doppelt mit warmer Auflösung calcinirt worden war :

	a.	b.	c.
Unlöslicher Rückstand	0,1	0,2	0,1
Kohlens. Kali	58,0	61,1	55,1
Kohlens. Natron	2,1	1,8	1,9
Schwefels. Kali	14,2	12,1	11,4
Chlorkalium	8,1	8,6	3,3
Wasser	23,2	21,7	28,2
	100,7	100,4	100,0.

Bobierre und Herbelin (3) befreien Bromkalium <sup>Bromkalium.</sup> dadurch von Jod, daß Sie das Salz in wenig Wasser lösen, Bromwasser hinzufügen und kochen, bis alles Jod und der Bromüberschuß verjagt ist.

E. Baudrimont (4) bemerkt hierzu, daß Er dies Verfahren schon im vergangenen Jahre beschrieben habe (5).

H. Schwarz (6) erhielt beim Ueberleiten eines Ge-<sup>Blutlaugen-</sup> misches von Schwefelkohlenstoffdämpfen und Ammoniakgas <sup>salz.</sup> über glühende Eisen- oder Kupferspäne Wasserstoff und Cyanammonium (nach der Formel  $2 \text{CS}_2 + 2 \text{NH}_3 + 8 \text{Cu}$

(1) Monit. scientif. XI, 344. — (2) Jahrb. geolog. Reichsanst. XIX, 429. — (3) J. pharm. [4] X, 166; Monit. scientif. XI, 961 (hier empfiehlt P. Alfraise dies Verfahren auf Grund Seiner Versuche). — (4) J. pharm. [4] X, 386; Monit. scientif. XI, 1011. — (5) Jahresber. f. 1868, 860. — (6) Dingl. pol. J. CXCI, 399; Bull. soc. chim. [2] XII, 167.



sung von Kali, Zusatz von Ansäuern mit Salzsäure w linerblau übergeföhrt. E grofs, dafs durch Zersetzung laugensalzkrystalle darste die Angaben von Romill Verbrennen ammoniakhal durch absichtliches Zumi oder Petroleumäther und rohr keine Bildung von C

K. Preis bemerkt in eisensulfid (2), dafs die lichen Verbindung, deren der Schmelze erkennen l Kalisalzen bei der Blutla die Temperatur im Schmel steht ein amorphes, lös Färbung und die Trübung Digeriren von krystallisi lösung in gelinder Wärm etwas Schwefelcyankalium Schwefelkalium, während feleisen besteht.

E. Reichardt (3) er Blutlaugensalz aus gelben jedoch das Brom nur in sung zugeben, da sonst treten. Ein Ueberschufs nach beendigter Reaction Boden des Gefäfses lieg

(1) Jahresber. f. 1867, 352 pol. J. CXCH, 306; Chem. 1 455. — (3) Dingl. pol. J. CXCH Jahrb. Pharm. XXXIII, 211.

ung desselben erfolgt sehr re  
e ist fast genau die berechnete  
sind von Anfang an reiner, a  
Chlor erhaltenen. Aus den Mu  
rgewonnen werden.

J. Jean (1) glaubt, daß in  
kation von Silicaten, Aluminaten  
billigere Schwefelnatrium als  
n könne und beschreibt deshalb  
. In einem gewöhnlichen Soc  
enes schwefels. Natron, 75  
il. Holzkohle und 15 Kil. gesie  
ne Probe durch Behandeln mit  
, in welcher Baryt nachgewies  
zusammengesinterte Masse wir  
färbare Blechkasten ausgefüllt,  
t und durch Zusatz von schwefl  
yum befreit. Nach dem Absatz  
zur Krystallisation oder bis zu  
erhaltene Schwefelnatrium ist fr  
eiseisen, Thonerde und Kiesel  
, der immer wieder gewonnen  
ationen dient, hat den Zweck  
e und damit deren Einwirkung  
ndern und das schwierige und  
iben unnötig zu machen.

A. Schaffner (2) stellte frühe  
dar durch Auslaugen der von  
lagerter Haufen von Sodartücl  
itterungen. Zur Lauge wurde

) Monit. scientif. XI, 1007; Bull. soc.  
XX, 215. — (2) Dingl. pol. J. CX  
med. Ges. in Würzburg durch Deut  
; Chem. Centr. 1870, 562.

Unterschwef-  
ligs. Natron.

zugegeben, um vorhandene ( durch Sodalösung der unter nach dem Abätzen durch Ei Krystallisation bewerkstelligt standen jedoch nur in den v Zusatz von Glaubersalz zu d daß bei richtiger Behandlun, in unterschwefligs. Salz umg laugen der Haufen erhielt m reich an Polysulfureten war Salzsäure große Massen vo Abscheidung von Schwefel) schliesslich die Oxydation de bersalzzusatz) durch Einpres und die Lauge mit der schwe bei der Zersetzung einer z Salzsäure frei wird (1). In unterschwefligs. Kalk mit ger durch Erwärmen mit Glaub die vom ausfallenden Gyps a und krystallisirt. Die erfor alz wird durch Fälln eine Kalklauge mit überschüssigen titiren des Ueberschusses er gegebene Weise werden in 4 bis 5000 Centner Antichlor

Sodafabrika-  
tion.

G. Lunge (2) giebt ei der jetzt in England gebräue Er einen Bericht über das C Condensation der Salzsäure :

Derselbe (3) entnimmt f Jahresversammlung des en

(1) Jahresber. f. 1868, 925. —  
(2) Dingl. pol. J. CXCIV, 229.

astle on Tyne einen Aufsatz von Clapham und  
usen über rotirende Sodaöfen, welche 1853 Elliot  
Russel patentirt und später von Stevenson und  
iamson so verbessert wurden, daß dieselben jetzt  
ch zur Anwendung gelangen.

amy (1) beurtheilt diese Oefen sehr günstig, unter  
ender Besprechung der Construction und Arbeits-  
derselben. Bezüglich dieser Abhandlungen und der  
brigen Zeichnungen müssen wir auf die Originale  
isen.

Valdeck (2) hat Versuche über die Bereitung von<sup>22</sup>  
aus Glaubersalz mit Hülfe von Eisenoxyd angestellt.  
stätigte im Wesentlichen die Angaben Stromeyer's (3),  
aber, daß die frische Schmelze in viel Wasser nicht  
illt, sondern eine schwarzgrüne, leicht filtrirbare Lö-  
mit Hinterlassung eines geringen schwarzen Rück-  
s liefert. Dieselbe wurde durch Einleiten von Koh-  
re völlig wasserklar, während sich ein schwarzer  
rschlag absetzte. Doch zeigte sich, daß die Schmelze  
se aller Art in solcher Weise angreift, daß ihre Her-  
ng bedeutende, ja für die Technik kaum überwind-  
Schwierigkeiten bietet. In Eisentiegeln erhitzt löste  
asse viermal so viel Eisen von den Wänden auf, als  
gesetzt war und die Ausbeute an Soda betrug nur  
oC. statt 36 pC. Ausfüttern der Tiegel mit einer  
ung von Coakspulver und Theer gewährte nicht den  
teten Schutz; Platintiegel wurden in kurzer Zeit  
ig. Bei Luftzutritt entstand ferner in der Schmelze  
eteisen unter Rückbildung von Glaubersalz.

L. v. Kripp (4) veröffentlicht ausgedehnte chemische K.

) Bull. soc. chim. [2] XII, 492 aus Soc. d'encourag. p. l'indust.  
69, Januar. — (2) Dingl. pol. J. CXCII, 417; Chem. News XX,  
(8) Jahresber. f. 1858, 647; vgl. E. Kopp, Jahresber. f. 1856,  
1858, 798. — (4) Jahrb. geolog. Reichsanst. XIX, 76; Chem.  
KX, 190.

**Kochsalz.** Untersuchungen über das galizische aus gewonnene Salinenproducte, einer Reihe von siebenbürgischen salzsorten anschliesst. Wir konsultate bezüglich der Kalisalze Es enthalten a) rothe, b) blaue dem obersten Horizont, c) Kalis nicht R. v. Schwind :

	a)
In Wasser lösliche Salze	94,071
„ „ unlösliche „	5,490
Wasser	0,439

100 Th. der löslichen Salze

	a)
Chlornatrium	29,997
Chlorkalium	68,012
Chlormagnesium	0,186
Chlorcalcium	0,336
Schwefels. Kalk	5,431
Schwefels. Kali	—

B. R o u x (1) stellte Beobachtung des Chlormagnesiumgehaltes Salz auf die Qualität und Halt Stockfische. Er fand, dass ders ist, und dass die Klagen über stammende Salz durch den große Unreinigkeiten und Wasser veran

A. V o g e l (2) untersuchte das betragenden, in Wasser unlösliche berchtesgadener Steinsalz. Diese 14,60 NaOSO<sub>3</sub>, 1,14 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 SO<sub>3</sub>, 3 SO<sub>3</sub>, 0,40 MgOSO<sub>3</sub> nebst Sp

(1) Compt. rend. LXVII, 1355; J. chim. [2] XI, 609; Monit. scientif. XI XVIII, 227.

Lithion in 100 Th. Seine Unlöslichkeit in Wasser, das krystallinische Ansehen scheinen anzudeuten, dasselbe eine chemische Verbindung ist, für welche die Formel  $17(6\text{CaSO}_4 + \text{NaSO}_4) + \frac{\text{Al}_2}{\text{K}}\}4\text{SO}_4$  aufgestellt werden kann.

N. Gräger (1) bespricht die Zusammensetzung verschiedener Sorten von Hydroborocalcit aus Süddeutschland (Er fand in einer aus Hamburg unter dem Namen Hydroborocalcit bezogenen Probe 23,51 pC. CaO, 5,20 NaO, 3,35 pC. SO<sub>3</sub>, 61,50 BoO<sub>3</sub> und 5,94 Unlösliches, nachdem 2% Wasser durch Glühen ausgetrieben waren) und sucht nach einer Darstellungsweise von Borax aus dieser Verbindung. Versuche ergaben ihm, dass dieselbe voll und ganz durch die ihrem Borsäuregehalt äquivalente Menge Soda zerlegt wird, wenn das Verhältniss von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu Wasser 1 zu 20 oder 24 ist. Bei grösserer Concentration muss ein Ueberschuss von 1/2 Aeq. Soda angewendet werden. Die vorhandene Borsäure wird durch Titrieren mit Normalalkalipetersäure und Zurücktitrieren des Ueberschusses) ermittelt; auf 2 Aeq. derselben ist entweder 1 oder 1 1/2 Aeq. Soda abzuwiegen und unter fortwährender Umrührung dem geschlämmten Mineral in Wirkung zu bringen. Kräftiges und unausgesetztes Rühren ist dabei durchaus erforderlich; lagert sich nämlich bors. Kalk auf dem Boden des Kessels ab, so findet die Bildung einer zähen Masse statt, auf welche Soda nicht mehr einwirkt. Die Beendigung der Operation wird durch das Erkennen, dass eine filtrirte Probe durch Alkoholzuss die Fällung von bors. Kalk veranlasst, welcher neben der in Lösung existirenden Borsäure (welche auch in Lösung existiren kann) nicht mehr getrübt wird. Die erhaltene Lauge und den Waschwassern wird durch Eindampfen auf 38 bis 40° Bé. und Krystallisation

(1) N. Jahrb. Pharm. XXXI, 291, 297; Chem. News XX

Borax ausgeschieden; was  
worden, so dient die Mi  
von neuem bors. Kalk,  
Unreinigkeiten fast schw

**Seife.** A. Span analysirte  
Methode : a) eine gewöh  
oder Hausseife; b) eine  
c) eine weiße Marseiller  
mit destillirtem Wasser g

fette Säuren, sogen. Hydrat  
Natron  
fremde organische Substanzi  
" unorganische "  
Wasser

Der Schaum wurde nach  
gehoben und bei 110° ge  
welche 2,7 pC. Wasser en  
Einnengungen häufen si

A. Bobierre (1) un  
ter Marseiller Seife, wel  
gesehen wird. Die Analy

Wasser  
Talk  
Fette Säuren  
Alkalien  
Chlornatrium  
Schwefels. Natr

Die Verfälschung der  
schen Schnittfläche zu erl  
mit Vareksalzen hergestel

(1) Monit. scientif. XI, 79



Th. Werner (1) bereitete eine Bleichseife für die<sup>Seife.</sup> Reinigung von Strohüten, Woll- und Seidenstoffen durch Vermischen von guter Natronseife mit  $\frac{1}{4}$  ihres Gewichts schwefl. Natrons. Zwei Pfund der Mischung werden beim Gebrauch in dem gleichen Gewicht Wasser unter Zusatz von  $\frac{1}{2}$  Unze Salmiakgeist aufgeweicht und 1 Th. dieser Masse in 8 Th. warmen Wassers gelöst. Die mittelst einer Bürste geseiften Gegenstände legt man noch feucht in angesäuertes Wasser (25 Th. mit  $1\frac{1}{2}$  Th. Salzsäure versetzt) und läßt sie darin zwei Stunden liegen.

A. C. Oudemans jun. (2) bestimmte, wie viel Kali bei der Bereitung von Kernseifen auf indirectem Wege durch Natron ersetzt wird. Er verwendete hierzu eine von Bonsquet und Comp. in Delft aus 1100 Kil. Fett durch Verseifung mit Kali, Zufügen von 450 Liter 25procentiger Kochsalzlösung, Trennung von der Unterlauge, Lösen in Wasser und abermaliges Abscheiden mit derselben Kochsalzmenge dargestellte Kernseife. Trotzdem, daß ein Ueberschuß von Kochsalz angewendet wurde (268 Kil., während 1100 Kil. Stearin 217 Kil. NaCl bedürfen) ergab sich, daß 100 Th. in der Seife enthaltenen Alkali's aus 46,3 wasserfreiem Kali und 53,7 wasserfreiem Natron bestehen. (Hierbei wird vorausgesetzt, die in der Seife gefundene Chlormenge rühre von einem Gemisch gleicher Quantitäten von NaCl und KCl her. Wäre mehr NaCl eingeschlossen worden, so müßte der Kaligehalt noch größer sein.) Entgegen der bisherigen Annahme, beim Aussalzen der Seife werde das Kali größtentheils durch Natron ersetzt, zeigt sich demnach, daß nur etwa die Hälfte des ersteren in Chlorkalium umgewandelt und ausgeschieden wird.

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. VII, 815; Dingl. pol. J. CXCI, 506. —

(2) J. pr. Chem. CVI, 51; Dingl. pol. J. CXCI, 495; Zeitschr. Chem. 1869, 534; Chem. News XIX, 204.

**Seife.** B. Unger (1) suchte die Quantität, welche zur Verseifung von Cocosöl bestimmte zuerst die Menge des Cocosöls, welche zur Verseifung frischen weißen Cocosöls auf 25° bei 15,5 bis 15°, auf 12,75° (erstarrend) mit überschüssig wird und darauf bei der Zerlegung in Lösung geht. Er übertrug auf caustischem Kali, fügte frisch und erwärmte gelinde. Vorläufig, 100 Grm. reducirtes Silber 12,2 Grm. Das Glycerin aus 50 Grm. 53,82 Grm. Silber; unter der 1 Aeq. Glycerin 3 Aeq. Alkali Cocosöl mithin 13,36 NaO.

Weitere Bestimmungen des Cocosöls folgende Weise ausgeführt. Die Cocosöl-Säurehydrate wurden Alkanatinktur roth gefärbt und in Lauge bis zur bleibenden Bläue versetzt mit gleichen Mengen Alkali. Der Versuch mit gleichen Mengen Alkali ergab durch Titrirung mit Silberlösung. Dieser betrug für 100 Th. 14,8 Th. NaO. Durch Verseifung wurde Menge Natronlauge, Aussalzen und wurden 14,9 Th. NaO gefunden. Seife stets überschüssiges Natron. Erfahrung beim Arbeiten im Großen NaO erforderlich sind.

Unger bespricht ferner die Deutsche oder Eschweger Seife. Diese bestimmte Mischungsverhältnisse besitzt Neigung zum Krystallisiren.

(1) Dingl. pol. J. CXCI, 400.

bewirken soll, welche die Marmorirung ausmachen). Zu <sup>Seife.</sup> ihrer Herstellung werden 2 Th. Palmöl mit Natronlauge verseift und mit Kochsalz ausgesalzen; dieser Kern wird in eine Seife aus 1 Th. Cocosöl, welche mit kohlensäurehaltiger Aetznatronlauge bereitet wurde, eingetragen und bis zum Eintritt gewisser Erscheinungen gekocht. Mangel an Alkali macht die Seife zu weich und veranlaßt Effloresciren, Ueberschuß erzeugt letzteres ebenfalls, so wie Sprödigkeit. Wenn kohlensaures Alkali fehlt, bleibt die Seife im Kessel zähe und läßt sich schlechterdings nicht sieden; zuviel Soda beeinträchtigt die Marmorirung eben so wie zu lange fortgesetztes Kochen. 200 Th. Palmöl und 100 Th. Cocosöl geben nun 615 Th. Eschweger Seife, oder es befinden sich, da 100 Fett ungefähr 106 wasserfreie Seife liefern, in 100 Eschweger 51,7 wasserfreie Seife. Diese besteht aus 34,5 Palmölseife (200 Th. Palmöl gebrauchen erfahrungsmäßig 21 Th. Natron) mit 3,4 Natron und 17,2 Cocosseife mit 2,3 Natron, wozu noch 2 Th. Soda als solche aus der Cocosseife hinzukommen. Der Sodagehalt steht aber zu dem an fetts. Natron in dem Verhältniß von 1 Aeq. zu 5 Aeq. und Unger glaubt, daß dieses, so wie dasjenige zu der vorhandenen Wassermenge, welche der Rechnung nach 138 Aeq., Seiner Annahme nach 144 Aeq. beträgt, vollkommen feste Proportionen sind, zumal die Soda ganz oder theilweise durch 1 Aeq. kiesels. Natron vertretbar ist.

E. Nicklès in Villé (1) stellt Aetzbaryt aus Schwer- <sup>Aetzbaryt.</sup> spath dadurch her, daß Er letzteren, gemengt mit Stein- oder Holzkohle und Sägespänen in einem besonderen Ofen glüht, das entstehende Schwefelbaryum unter Luftabschluß mit kochendem Wasser auszieht und durch Behandlung

(1) Aus Bull. de la soc. indust. de Mulhouse, septembre 1869, 435 in Bull. soc. chim. [2] XII, 494; Monit. scientif. XI, 172; Chem. News XX, 216.

mit seinem  $1\frac{1}{2}$ -fachen Äquivalent Zinkoxyd z Eindampfen der Lösung erhält man Barythyd kann durch Erhitzen im Kohlenoxydstrom, w Reduction des Schwerspaths entweicht, in C Thoncyindern wasserfrei gemacht werden. bildeten Schwefelzink wird durch Rösten das oxyd wiedergewonnen.

**Chlorkalk.** Tschigianjanz, Fricke und Reim Versuche über die Bedingungen der Bildu kalks an. Sie verschafften sich kohlensäur schen Kalk durch Tränken von einmal gebr tem kohlens. Kalk oder Marmor mit Oel un Glühen. Derselbe löschte sich augenblickli unter hellem Zischen; die erhaltene Kalkmi schlämmt und der Schlamm im kohlensäurefr eingetrocknet. Eine Portion wurde in einer Trockenröhre im Wasserbade völlig ausgi trockenem Chlorgas behandelt und der ni Rest des letzteren durch kohlesäurefreie L In  $1\frac{1}{2}$  Stunden nahm das Kalkhydrat nur ( Gewichts an Chlor auf. Zwei Portionen Schwefelsäure im luftverdünnten Raum ge eine absorbierte bei gewöhnlicher Temperat kühlung mit Wasser) 60,95 pC. Chlor, di beim Erwärmen auf  $100^{\circ}$  nur 0,402 pC. Wass kleine Rückhalt von ungebundenem Wasser von entscheidendem Einfluß für die Aufnah zu sein. Ueber Schwefelsäure ebenfalls getroc ergab bei einem anderen Versuch eine Ge von 60,4 pC. im Chlorstrom. Dieses Kal einer anderen Darstellung herrührend, nahm nach dem Trocknen bei  $100^{\circ}$  Chlor auf, i 56,24, im anderen 72,88 pC. seines Gewicht

Untersuchung ergab, daß dasselbe beim Lösen in Säure einen nachweisbaren Rückstand von Papierfasern hinterließ. Allein auch mit Ausschließung von Filtern hergestelltes Hydrat verhielt sich ähnlich, und es zeigte sich jetzt, daß ein geringer Gehalt des Chlorgases an Chlorwasserstoff genügt, die Absorption einzuleiten. Zur Entfernung des selben wurde das Gas über fertigen Bleichkalk geleitet und weitere Versuche ergaben nun, daß bei 120° oder 100° getrocknetes Kalkhydrat nur 0,2 bis 1,25 pC., über Schwefelsäure getrocknetes aber 34,81 pC. Chlor aufnimmt. Gewöhnlicher gelöschter Kalk absorbierte nach dem Trocknen bei 120° kein volles Procent Chlor, so daß derselbe also dem reinen gleichkommt. Doch wurde ferner beobachtet, daß neben dem Vorhandensein von Spuren von Feuchtigkeit und von Chlorwasserstoff noch eine weitere Ursache die Reaction des Chlors auf Kalkhydrat veranlaßt: die Temperatur des letzteren. Lagen die Absorptionsröhren in Eis, so nahm bei Ausschluss der beiden ersterwähnten Momente das Gewicht um etwa 2 pC. zu (bei Gegenwart von Feuchtigkeit um 49,35 pC.), wurde jedoch das Eis entfernt, um 68,48 pC. in einem, 63,42 pC. in einem anderen Versuch. Es steht demnach fest, daß 0,4 pC. Wasserschub im Kalkhydrat bei jeder Temperatur die Bildung von Chlorkalk bedingen; daß bei 100 bis 120° getrocknetes Hydrat in Chlorkalk verwandelt wird, wenn es sich erwärmen kann, aber bei Abkühlung auf 0° keine, oder doch nur sehr unerhebliche Veränderungen erleidet.

E. Richters (1) beschäftigte sich mit den Producten, welche bei Verarbeitung der Rückstände von Chlorkalk- und Sodafabriken erhalten werden. Er fand die frischen, vollständig mit kaltem Wasser ausgewaschenen Sodarückstände (zu verschiedenen Zeiten einer Fabrik entnommen) bestehend aus :

(1) Dingl. pol. J. CXCH, 60, 183, 234; Bull. soc. chim. [2] XII, 331.

x-	a)	b)
CaS	37,62	38,04
FeS	1,88	1,75
CaOS <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,69	8,02
CaOSO <sub>2</sub>	0,74	0,81
CaOCO <sub>2</sub>	23,18	22,24
CaOSO <sub>3</sub>	1,68	1,01
CaO	6,49	7,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,11	2,02
MgO	0,64	0,54
NaO	2,52	2,10
SiO <sub>2</sub> (gebund.)	4,24	4,08
HO	2,32	3,29
Sand	7,74	6,82
Kohle	5,41	6,00
	99,26	98,17

Durch Oxydation der feuchten F  
heriges Ausziehen derselben mit W  
Laugen erhalten, deren spec. Gewicht  
1,175 schwankte. Der Gehalt an Pe  
Schwefel (mit CO<sub>2</sub> abgeschieden) be  
schen 3,37 und 12,95 Grm., der bei  
Säuren als Schwefelwasserstoff entweic  
und 7,38 Grm., der in unterschwefli  
zwischen 5,12 und 19,20 Grm. im I  
also eine große Wandelbarkeit in de  
soluten Menge der verschiedenen S  
Der ungelöst bleibende Theil enthielt  
der Fabrik zu Saarau entnommen  
Jahre langem Liegen an der Luft  
von schwefligr. Kalk. Dieser macht e  
selben als Düngemittel unmöglich, d  
zerstört. Die lufttrockenen Rückstä  
Zusammensetzung :

	a)	b)	c)	Sodarück- stände.
$\text{CaOCO}_2$	45,63	53,02	53,51	
$\text{CaOSO}_2$	29,85	27,92	22,41	
$\text{CaOS}_2\text{O}_2$	6,29	1,69	0,56	
$\text{CaOSO}_2$	4,59	6,62	10,61	
HO	9,51	7,74	8,45	
Unlösliches	3,50	4,75	4,85	
	99,87	101,74	100,39.	

Wurden die gewonnenen Laugen nach dem von E. Kopp beschriebenen Verfahren (1) mit neutralisirten Chlorbereitungsrückständen in Wechselwirkung gebracht, so resultirten Niederschläge von Schwefelmangan, die sich beim Trocknen rasch oxydirten. Die Analyse derselben ergab :

	a) abzügl. 9,76 pC. HO	b) abzügl. 3,4 pC. HO	c) abzügl. 9,71 pC. HO
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	19,97	25,85	18,88
MnO	12,79	14,55	10,76
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,35	0,40	0,55
CaO	5,82	1,37	6,40
NaO	Spur	Spur	0,57
$\text{S}_2\text{O}_2$	3,70	0,40	1,34
Cl	1,59	0,73	0,65
$\text{SO}_2$	2,51	4,59	4,76
Sand	1,55	0,42	1,51
Schwefel	51,52	51,76	53,92
	99,78	100,07	99,84.

Beim Abrösten im Schwefelverbrennungsofen lieferte a) 67,5 pC., c) 59,2 pC. Röstgut von folgender Zusammensetzung :

	a)	b)
MnO	27,76	24,72
CaO	8,00	9,78
NaO	1,18	0,87
$\text{SO}_2$	42,88	41,68
Cl	Spur	0,99
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	10,94	11,37
MnO	4,90	6,84
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,66	0,68
Sand	3,05	2,60
	99,37	99,48.

(1) Jahresber. f. 1865, 779; f. 1868, 923.

Sonderkohl-  
asche.

War verhältnißmäßig viel Schwefel-  
schmelze vorhanden, so zeigte derselbe ge-  
wöhnlich Selbstentzündung, und es ist daher vorth-  
eilhaft, die Rückstände vor der Fällung möglichst zu  
freieren.

In Dienze wird nach dem Abrösten  
von  $\text{MnOSO}_4$  im Röstgut ein Aequivalent  
Schwefel gegeben und das Gemenge im Schwefel  
zersetzt. Das ausgelaugte Product enthält  
 $\text{MnO}_2$ . Die Menge der sich hierbei bei-  
brauchtete Schwefelsäure kann den Bedarf der Schwefel-  
säure übersteigen, und es fragt sich daher, ob  
es nicht, den ganzen Stickstoffgehalt des salpetrigen  
Salpetersäure oder salpetrige Säure wieder zu gewinnen.  
Könnte die Temperatur während der Röstung  
gehalten werden, so müßte alles Mangan  
übergehen. Richters fand jedoch, daß  
nicht möglich ist; statt 100 Hyperoxyd wurden höchstens  
erhalten, wenn das Röstgut unter Luftzu-  
führung von Salpeter zusammengebracht und  
lang in einer unter  $300^\circ$  liegenden Tem-  
peratur wurde. In diesem Fall blieb aber ein  
Theil Salpeters unzersetzt. Bei schwacher  
allerdings unter Zuhilfenahme eines Lufts  
die berechnete Menge Salpetersäure durch  
Wasser wieder gewonnen werden, aber  
erhaltene Manganoxyd wies nur 55,47 bis  
auf. (Die letztere Quantität auch nur das  
Röstgut, sondern entwässertes  $\text{MnOSO}_4$  an.  
Er empfiehlt deshalb, den ursprünglichen  
Schwefel und Manganoxyduloxyd bester  
mit Schwefelkohlenstoff zu behandeln, was  
des Schwefels ohne besondere Schwierigkeit  
wie mit größeren Mengen angestellte  
Der extrahirte Rückstand enthielt in 100  
28,13  $\text{MnO}$ , 0,77  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 2,65  $\text{CaO}$ , 8,86



0,82 Sand und 6,81 Wasser (?). Derselbe wurde mit Salpetersäure übergossen und im Luftstrom anhaltend auf  $220^{\circ}$  erhitzt, wodurch sein Gehalt an  $\text{MnO}_2$  auf 74,52 pC., oder nach Abzug von  $\text{CaOSO}_3$ ,  $\text{MnOSO}_3$  und Wasser, auf 92,29 pC. stieg. Von der Salpetersäure gingen dabei 7,94 pC. verloren, während der Verlust bei Luftüberschuß kaum 1 pC. beträgt. Doch ergab sich, daß concentrirte Säure angewendet werden muß, weil die Masse sonst große Neigung zum Schäumen und Uebersteigen besitzt; daß ferner bei unzureichendem Zusatz von Salpetersäure entsprechend sauerstoffärmere Producte erhalten werden; daß bei mangelndem Luftzutritt erhebliche Säuremengen verloren gehen, und daß die Temperatur zwischen  $220$  und  $320^{\circ}$  schwanken darf, ohne daß ein sauerstoffärmeres Oxyd resultirt.

Richters hat außerdem Versuche angestellt, Soda-rückstände, so wie im Laboratorium dargestelltes Schwefelcalcium (mit 86,5 pC.  $\text{CaS}$ ) direct mit reinem Chlormangan zu zersetzen. Bei gewöhnlicher Temperatur fand keine Einwirkung statt, bei gelindem Erwärmen bildete sich Schwefelmangan, jedoch gelang nur in wenigen Fällen die vollständige Zersetzung des Schwefelcalciums. Obwohl der vorhandene Aetzkalk ebenfalls auf Chlormangan einwirkt, blieb immer ein Theil des Mangans in Lösung und zwar in den gelungensten Versuchen in einer die berechnete um 6 bis 8 pC. übersteigenden Menge. Der Niederschlag gab nach der Oxydation an der Luft an Schwefelkohlenstoff zwischen 40 und 72 pC. der im Schwefelcalcium vorhandenen Quantität Schwefel ab.

H. Pemberton (1) liefs sich ein Verfahren patentiren, aus dem Thonerdehydrat, welches bei der Sodabereitung aus Kryolith als Nebenproduct erhalten wird, neutrale

(1) Dingl. pol. J. CXCI, 487 aus Armengaud's Génie industriel, August 1869, 90; Chem. News XX, 327; Chem. Centr. 1870, 253.

**Schwefelsäure.**  
**Thonerde.** schwefels. Thonerde darzustellen. Schwefelsäure und (letzteres in geringem Ueberschuss) werden in der Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3 + 18\text{HO}$  erforderlich also auf 150 Kil. feuchte Thonerde, welche 38 p. C. enthält, 200 Kil. Schwefelsäure von 58° Bé. zugeben. Die erfolgende Reaction verursacht grosse Wärmeentwicklung, so dass kein Brennmaterial aufgewendet werden muss, da entweicht Kohlensäure, da die Thonerde in grossen Mengen von Soda zurückhält, und die ganze Masse wandelt sich nach wenigen Minuten in einen weissen Kuchen. Es ist bei diesem Verfahren kein Verlust von Säure und Thonerde zu befürchten, da kein Salz entstehen kann; ferner ist das Präparat leicht löslich, da es nicht die Dichtigkeit und Consistenz gewöhnlichen besitzt und erfordert weder lang noch nachheriges Eindampfen von Flüssigkeit. Verunreinigungen betragen höchstens 1 p. C. (Thonerdesäure und Phosphorsäure verbunden). Wenn grosse Quantitäten Material an, so steigt die Temperatur so weit, dass heftiges Sieden eintritt und alle Kohlensäure entweicht; man fügt in diesem Falle zu der Masse unter Umrühren  $\frac{1}{2}$  p. C. Natronbicarbonat hinzu, um die Porosität hervorzurufen.

**Mangans.**  
**Kalk.** Delaurier (1) will mangans. Kalk im Groben Erhitzen von Kalkhydrat mit irgend einem Oxid. Die Fabrikationsrückstände von Mangan, welche in Pulver zertheilt wurden, unter Luftzutritt herzustellen. Das Product soll unlöslich in Wasser sein, leicht zu werden, als die Verbindungen von Alkalien mit Säure (welche wegen ihrer Schmelzbarkeit weniger entstehen) und sehr geeignet sein zur Sauerung durch Erhitzen sowohl, wie durch Zersetzung mit Säuren.

(1) Chem. News XX, 240 aus les Mondes, 4. Novemb

Derselbe giebt später an (1), daß der braune mangans. Kalk bei längerem Erhitzen an der Luft in schwarzen, leichter schmelzbaren übermangans. Kalk übergeht. Aus der Schmelze soll durch die Einwirkung von Schwefelsäure, welche bei weitem langsamer erfolgt, wie die auf das Pulver, Uebermangansäure abgeschieden und durch Destillation zwischen 60 und 70° isolirt werden können.

F. Gerhard (2) fand in dem nach Siebert's (3) <sup>Eisenoxyd.</sup> Vorschrift dargestellten Eisenoxydsaccharat Ammoniak, und zwar auf 100 Th. trockener Substanz 1,05 Th. Beim Eintrocknen entweicht das Ammoniak und damit wird das Präparat unlöslich in alkalifreiem, jedoch nicht in alkali-haltigem Wasser. Sättigt man das Alkali einer solchen Lösung, so fällt das Saccharat vollständig nieder. Versuche ergaben, daß 1 Aeq. Kali erforderlich ist um 1 Aeq. Eisenoxyd in Lösung zu halten. Hager schlägt deshalb vor, aus einer gewogenen Menge Eisenchlorid das Oxydhydrat zu fällen, auszuwaschen und nach Zusatz von etwas Ammoniak in Zuckersyrup unter Kochen zu lösen. Hierdurch ließe sich der Eisengehalt des Saccharates genau bemessen.

E. Lensen (4) untersuchte das sogenannte salpeters. Eisen des Handels, welches in großen Mengen für die Färberei der Seide und Baumwolle verbraucht wird. Das normale spec. Gewicht der schwarzbraunen, schweren, öli-gen Flüssigkeit ist  $1,525 = 50^{\circ}$  Bé. Die Analyse von drei verschiedenen Präparaten ergab :

(1) Chem. News XX, 263. (Die als Quelle angegebene Nummer der Compt. rend. enthält diese Arbeit nicht. F. R.) — (2) N. Jahrb. Pharm. XXXII, 156 aus Pharm. Centralhalle 1869, 289; J. pharm. [4] XI, 236. — (3) Jahresber. f. 1868, 259. — (4) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 321; Zeitschr. Chem. 1870, 284; Chem. Centr. 1870, 532; N. Jahrb. Pharm. XXXIV, 156.

Eisenoxyd.

	a)
Eisenoxyd	18,8
Eisenoxydul	0,4
Schwefelsäure	28,8
Salzsäure	0,9
Salpetersäure	—
Wasser	56,6
	<hr/> 100,0

Dieselben bestehen also aus schwefels. Eisenoxyd und zwar aus zweifach-basischem mit neutral. Die mit a) bezeichnete Probe ein Salz und wurde in der Praxis geschätzt. Ihr entspricht ziemlich  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 5\text{SO}_3 + x\text{aq.}$  Eisenoxydulsalz (2 bis 3 pC.) und lösliche neutrale Oxydverbindung verhindert dadurch das häufige Verfließen der ganzen Masse. Da aber Eisenbasisch-schwefels. Eisenoxyds vorhanden ist, so darf derselbe erst zu einer Flüssigkeit verzögert, worin die Darstellung hat sich folgen lassen. 18 Pfund Wasser gemischt mit 7 bis 8 Pfund  $\text{NO}_3$  von  $35^\circ \text{Bé.}$ , Eisenvitriol versetzt. Letzterer zinkvitriolhaltig sein und wird in die Kälte, in die in einem Steintop getragen, bis ungelöste Krystalle. Dann wird im Wasserbade erwärmt durch Stickoxydgas aufgehört und gedampft bis zu  $55^\circ \text{Bé.}$ , mit Wasser und nun zum Klären hingestellt. basischen Salzes kann eine kleine kurze Einwirkung von metallisch

F. Jean (1) schlägt vor, die Verwerthung der, bei <sup>Chromalaun.</sup> der Fabrikation von Anilin-Violet und (Aldehyd)-Grün, sowie von Valeriansäure in großen Mengen entstehenden Chromalaunrückstände dadurch zu bewerkstelligen, daß dieselben unter Zusatz von 3 Aeq. Kohle zur Rothgluth erhitzt werden. Die mit dem Chromoxyd verbundene Schwefelsäure wird zerlegt, schweflige Säure entweicht und kann in Wasser, Soda oder Schwefelnatrium (zur Hyposulfitdarstellung) aufgefangen werden. In der Thonretorte, welche zu dieser Operation diene, bleibt ein Gemenge von schwefels. Kali mit Chromoxyd zurück. Kochendes Wasser zieht aus diesem das Kalisalz aus und man erhält dasselbe durch Abdampfen und Krystallisiren in reinem Zustande. Das noch übrige Chromoxyd ist zu mattgrün, um als Farbe verwendet werden zu können, bietet aber ein vortreffliches Material für die Bichromatbereitung.

Werner (2) stellt neutrales essigs. Kupfer dadurch <sup>Essigs. Kupfer.</sup> her, daß Er 5 Th. fein gepulverten Kupfervitriol in  $7\frac{1}{2}$  Th. gewöhnlichem Ammoniak löst und dann unter Erwärmen 10 Th. starken Essig zufügt. Man bewirkt die Abscheidung des gebildeten essigs. Kupfers durch Kochen und Umrühren, und kann durch Zusatz von mehr Essig zur Mutterlauge so viel Kupfersalz zum Auskrystallisiren bringen, daß die Ausbeute gegen 4 Th. beträgt. Natürlich müssen die Krystalle vor dem Trocknen gut abgewaschen werden.

In einer durch den Handel bezogenen präparirten <sup>Bleiglätte.</sup> Bleiglätte wurden 18 pC. metallisches Blei, so wie gegen  $\frac{1}{4}$  pC. schwefels. Bleioxyd dadurch gefunden, daß dieselben beim Auflösen in verdünnter Essigsäure ungelöst

(1) Monit. scientif. XI, 250; Compt. rend. LXVIII, 198; Bull. soc. chim. [2] XI, 427; J. pr. Chem. CVII, 187; Dingl. pol. J. CXCII, 52; Chem News XIX, 101. — (2) Monit. scientif. XI, 496 aus Russ. Pharm. Zeitschr.; J. pharm. [4] X, 200.

**Bleigüte.** blieben (1). Dies veranlaßte C  
ben beste deutsche und englische  
erhielt aus diesen jedoch nur 0,1

A. Vogel (3) wies in käufli  
Glätte 6,1 pC. metallisches Blei  
aufmerksam, daß diese Beimeng  
ungen nach Berthier's Meth  
lassen werden darf. Durch Sch  
sich der Bleigehalt auf 0,34 pC.  
men mit Alkohol aber ganz ent

G. C. Wittstein (4) fand i  
bei der Bleipflasterbereitung ein  
setzen, 1,25 und 3,10 pC. Metal  
Er früher nie eine Bleiabscheid  
Hüttenleute gegenwärtig wenige  
darstellung verwenden, wie ebe

**Minerale.** K. v. Hauer (5) erhielt 1  
zwei Miniumproben aus der eine  
26,58 pC. Superoxyd. Die vorh  
erscheint also groß genug, wen  
glätte geschah, da in dieser a  
26 pC. Superoxyd gebildet werd  
weiß erzeugte Präparat schon  
enthält.

**Kohlens. Blei.** Bertsch (6) beschreibt e  
 $3(\text{PbOCO}_2) + \text{PbOHO}$ , welch  
Gasleitungsröhren des Parks  
bildet hat.

W. Artus (7) empfiehlt, di

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVI  
1867, Nr. 49. — (2) Vierteljahrsschr.  
Pharm. CLXXXIX, 204; N. Rep. Phar  
Pharm. XVIII, 22. — (4) Vierteljahr  
Dingl. pol. J. CXCIV, 64; Chem. New  
Reichsanst. XIX, 431. — (6) Instit. 1  
CXCII, 510 aus Vierteljahrsschr. f. tech

bei der Fabrikation von Bleiweiß nach englischer Methode <sup>Kohlens. Blei.</sup> zum Bleioxyd hinzugesetzt wird, von 1 auf  $2\frac{1}{2}$  pC. zu erhöhen, da hierdurch ein weniger bleioxydhydrathaltiges Product von weit größerer Deckkraft erzielt wird.

W. Baker (1) ermittelte, daß die bräunliche Farbe, welche nach holländischer Methode dargestelltes Bleiweiß öfter zeigt, von fein zertheiltem Silber herrührt. Die Analyse eines rein weißen Präparats ergab 0,0050 CuO, 0,0022 FeO, eine Spur NiO und 0,0005 Ag, die eines bräunlichen 0,0060 CuO, 0,0022 FeO, 0,0013 NiO und 0,0058 Ag in 100. Als zu dem Blei, welches das weiße Product geliefert hatte, eine kleine Menge Silber hinzugesetzt wurde, zeigte das daraus erhaltene Bleiweiß in einer Reihe von Versuchen die bräunliche Farbe. Diese wurde nach Zugabe kleiner Mengen von Arsen oder Antimon matt purpurroth. Das Silber muß als Metall vorhanden sein, da sein Oxyd sowohl, wie das kohlens. Salz bei der Temperatur gährender Gerberlohe zersetzt werden und da ferner eine Mischung von kohlens. Silber und Bleiweiß erst beim Erhitzen die bräunliche Farbe annimmt. Auch zeigen Silberphotographien und zehnmal von polirtem Silber reflectirtes Licht denselben röthlichen Ton.

G. Tissandier (2) fand in drei Proben von käuflichem Bleiweiß :

	a)	b)	c)
Kohlens. Bleioxyd	85,25	73,17	44,33
Zinkoxyd	—	2,12	5,30
Schwefels. Baryt	10,12	19,50	40,25
Kohlens. Kalk	4,63	—	10,12
Thon	—	5,21	—
	1000,00	100,00	100,00.

Er erwähnt ferner, daß Er eine fertige Anstrichfarbe untersucht habe, welche als Bleiweiß mit Oel abgerieben

(1) Phil. Mag. [4] XXXVII, 344; Chem. News XIX, 239; Dingl. pol. J. CXCLII, 435. — (2) Monit. scientif. XI, 812.

geliefert wurde, aber nur Kreide Seifenwasser enthielt.

Red wood (1) beobachtete öf basisch - salpeters. Wismuths mit pl Landerer (2) und Roussin (3), 1 Fall 28 pC. der Beimengung nachv stere einmal 11, ein anderes Mal 4

C. Lemoine (4) glaubt, daß salpeters. Wismuth vorkommende meistens etwa 5 pC. des Ganzen an säuregehalt der käuflichen Salpete finden sich auch gröfsere Mengen u betrügerische Fällung der Mutterla Kochsalz erzeugt. Ein Theil des ( ferner aus dem Waschwasser stamm alkalien enthält.

Chr. Rump (5) erbitzt zur Dar stein Schwefelantimon mit  $4\frac{1}{2}$  Th.  $1\frac{1}{2}$  pC. Salpetersäure von 1,3 spe giefst die noch warme Lösung vor ab, läfst erkalten, um Chlorblei un derselben zu entfernen und fällt nu sigem Wasser. (Dampft man zuvor so entsteht Antimonsäure, welche si Oxychlorid als unlöslicher Körper waschene Algarothpulver wird du handeln mit saurem und neutrale die freiwerdende Salzsäure bindet) gewandelt, und schliefslich mit ein

(1) Chem. News XVIII, 74; Bull. soc. Pharm. XXXI, 24; J. pharm. [4] X, 36; Pharm. XVIII, 551. — (3) J. pharm. [4] [4] IX, 357. — (5) Arch. Pharm. CLXXI XXXII, 219; J. pharm. [4] XI, 404; Mo



von Antimonoxyd erwärmt, filtrirt und kochend umgebt so die Zersetzung des basischen Oxyds durch Natron und hat nie mit schwer löslichem Oxyd zu arbeiten.

R. Palm (1) gewinnt reines salpetersaures kupferhaltiger Lösung (nach dem Eindampfen bis zur Consistenz eines dicken Oels) durch Zugabe reiner concentrirter Salpetersäure. Bei 3 bis 4 Th. Säure von 1,25 spec. Gewicht auf 1 Th. concentrirter Metalllösung fällt alles Silbersalz in festem Zustande aus und kann durch zweimaliges Auswaschen mit jener Säure völlig gereinigt werden.

N. Fedorow (2) fand, im Widerspruch mit den Angaben v. Karolyi's (3) und in Uebereinstimmung mit den Vermuthungen Craig's (4), daß die Eigenschaften des gewöhnlichen Schießpulvers von der Verbrennung desselben abhängig sind. Versuche wurden durch Abfeuern einer in eine Glasröhre eingefügten Pistole und einer 12 pfündigen Kanone bereitet.

Zusammensetzung des Pulvers		und der
KONO <sub>3</sub>	74,175	C
C	14,885	H
S	9,890	O
HO	1,100	Asch
<hr/>		
100,000		

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. VIII, 41; N. Ja. 1860; Zeitschr. anal. Chem. IX, 885; Chem. Newscientif. XII, 135. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, Chem. IX, 127; Bull. soc. chim. [2] XII, 161. — (3) 743. — (4) Jahresber. f. 1861, 900.

Pulverrück-  
stände.Zusammensetzung des  
berechneten Pulverrückstandes

Aus der Pistole, blind geladen

	0,75 Grm.	1,5 G
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	48,25	47,61
KOCO <sub>2</sub>	23,44	24,18
KOS <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,53	17,03
KB	0,97	0,54
KONO <sub>2</sub>	5,81	5,66
KC <sub>2</sub> NS <sub>2</sub>	0,54	0,54
S	0,38	4,49
C	4,08	
Sand, CuO	—	—
NH <sub>4</sub> OCO <sub>2</sub>		Spuren

Aus diesen Analysen erg  
 rung der Ladung eine vollst  
 vers eintritt. Je höher der I  
 desto weniger unzersetztes P  
 stand, desto mehr enthält k  
 In gleichem Maße verringert  
 und bei hohem Druck nimmt  
 ab. Wie eine Vermehrung  
 Verlangsamung der Verbrenn  
 1,5 Grm. eines Gemenges v  
 0,5 Th. Stearinsäure gab einen  
 39,03 KOCO<sub>2</sub>, 22,25 KOS<sub>2</sub>C  
 4,02 C und 0,32 S enthielt.

Bei den Versuchen mit  
 wasserfreien Pulvers 49,61 Th.  
 aus läßt sich durch Rechnung  
 aus 1 Grm. Pulver 0,039 G  
 CC. Gase (82,6 CC. N, 162,  
 O) entstehen. Fast aller K  
 und es wird folglich beim  
 Temperatur eine höhere sein  
 Mengen unter gewöhnlichen ]

Fedorow nimmt, im Gegensatz zu Bunsen und Wischikoff (1) an, daß beim Verbrennen des Pulvers mehrere aufeinanderfolgende Reactionen stattfinden. Er stellt diese durch folgende Formeln aus :



enthält das Pulver weniger Schwefel, wie z. B. das russische, bildet sich in I. neben  $\text{KOSO}_3$  auch  $\text{KOCO}_2$ . Dies ist der Vorgang beim Verpuffen im offenen Rohr; beim Verbrennen unter Druck wirkt die noch freie Kohle weiter zersetzend ein :



Aus der Zusammensetzung des benutzten Pulvers ergibt sich, daß nach I. 100 Th. im ersten Moment 67,9 Rückstand mit 80 pC.  $\text{KOSO}_3$  und 12  $\text{KOCO}_2$  liefern können. In Analyse 5 wurden aber nur 15 pC.  $\text{KOSO}_3$  gefunden, demnach waren zersetzt 65 pC.  $\text{KOSO}_3$ . Nach Rechnung II. entsprechen diese 25,8 pC.  $\text{KOCO}_2$ . Wenn die nach I. gebildeten 12 pC. hinzuaddirt, so ergibt im Ganzen ein Gehalt von 37,8 pC., während der letzte Versuch 37,0 pC.  $\text{KOCO}_2$  lieferte.

N. Fedorow (2) macht ferner darauf aufmerksam, die Grundlage von Werther's (3) Methode der Analyse von Pulverrückständen eine irrige ist, da bei der Zersetzung des unterschweflig. Salzes mit Silberlösung Säure wird (nach der Gleichung  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{AgONO}_2 = 2\text{KOSO}_3 + \text{NO}_2$ ), welche die Bildung von kohlenstoff. Silber verhindert.

Th. Shaw (4) benutzt Schießpulver als Betriebsmittel für Hämmer und Rammen.

1) Jahresber. f. 1857, 626. — (2) Zeitschr. Chem. 1869, 16. — Jahresber. f. 1852, 718. — (4) Dingl. pol. J. CXCIII, 356 aus Annual of the Franklin Institute, April 1869, 317.

Pikrinsäure-  
kalium  
Pulver.

A. Payen (1) berichtet über neu erfundene Schieß- und Sprengpulver pikrins. Kali fabricirt und sollen fol bieten : 1) Vermehrung der ballistische mehrung der Sprengkraft; 2) Regulir gen des Pulvers zwischen den Grenzen 3) auch der Verbrennungsgeschwindigkeit Nothwendigkeit einer Abänderung der 5) Regelmäßigkeit der Wirkungsweise stets dieselbe Anfangsgeschwindigkeit (Meter); 6) Entbehrlichkeit des Schwefel bei der Verbrennung gewöhnliche den Schwefelkaliumdämpfe; 7) Unschäden gegenüber; 8) fast vollständige Verrauches, welcher bei dem neuen dampf mit mehr oder weniger Kohle besteht.

Designolle stellte durch Unter das pikrins. Kali an freier Luft unter Säure und Stickstoffoxyd verbrennt, und  $C_{12}H_2 3 NO_4 O + KO = N + NO_2 + 4 CO_2 + HC$  Bei der Verbrennung im geschlossenen jedoch die Zersetzung in anderer Weise, daß dieser Proceß durch die Formel  $C_{12}H_2 3 NO_4 O + KO = 3 N + 5 CO_2 + 2 H$  ausgedrückt wird. Letztere bildet nur die Mischung der Pulversätze. Soll stellt werden, so wird dem pikrins. gesetzt; Musketen- und Geschützpulver eine Beimengung von Kohle. Die unter Zugabe einer nach der Natur 6 bis 14 pC. variirenden Wassermenge

(1) Dingl. pol. J. CXCII, 67 aus Bull. d'octobre 1868, 714; Chem. News XIX, 159.

gepulvert und dann mittelst einer hydra verdichtet. Je nach der zu erzielenden Geschwindigkeit (welche im umgekehrten Verhältnisse zum Druck steht) wird hierbei ein Druck von 3 bis 10 Kil. angewendet. Darauf ist der Satz mit besonderer Maschine zu kornen, zu sieben, nach dem üblichen Verfahren zu poliren und zu trocknen. In der trocknung zufolge darf man für Musketenpulver 20 pC. pikrins. Kali nehmen, für Kanonenpulver nach der beabsichtigten langsameren oder schnelleren Wirkung nur 8 bis 15 pC.

J. Casthella hat das Verfahren zur Gewinnung von Pikrinsäure vervollkommen und erzeugt damit Kali zu so billigem Preise, daß das selbe merklich höher zu stehen kommt, als das gewöhnliche. Derselbe liefert ferner in Gemeinschaft mit anderen verschiedene Sätze zu Buntfeuern, z. B. Feuerfarben ein Gemisch aus gleichen Theilen von Ammoniak und pikrins. Eisen, zu Grünfeuern pikrins. Ammoniak und 52 Th. salpeters. 1 Th. Strontian. 1 Th. Strontian. 1 Th. Strontian.

A. Jouglot (1) wiederholt mit großer Genauigkeit die von Payen angegebenen Thatssachen. Eine Besprechung von Versuchen, welche mit Sprengpulver angestellt wurden, hinzu. Nach 60 Grm. desselben 350 Grm. von gewöhnlichem Pulver Kraft gleichkommen und zudem eine Kosten von 68 pC. erzielen lassen.

Brugère (2) bringt ein aus 54 Th. Ammoniak und 46 Th. Salpeter bestehendes

(1) Monit. scientif. XI, 657. — (2) Compt. Rend. Monit. scientif. XI, 1009; Instit. 1869, 297, 324; 39; Bull. soc. chim. [2] XII, 495; Zeitschr. Chem. pol. J. CXIV, 499; Chem. Centr. 1870, 803; Che

Vorschlag. Dieses soll eben so viel Rückstand lassen, wie das gewöhnliche, aber  $2\frac{1}{2}$  mal so viel Gas liefern, wie dieses. Als Vorzüge desselben werden noch besonders hervorgehoben die regelmäßigen Wirkungen, welche nur von der vollkommenen Reinheit der beiden leicht krystallisirbaren Bestandtheile abhängig sind, und die geringe Fähigkeit, aus der Luft Feuchtigkeit anzuziehen. Eine Mischung von 5 Th. pikrins. Ammoniak, 67 Th. salpeters. Baryt und 2 Th. Schwefel wird als langsam brennendes bengalisches Feuer für Beleuchtungen empfohlen, da sie wenig Rauch und gar keinen Geruch geben soll.

Poggiale (1) berichtet über eine furchtbare Explosion, welche am 16. März 1869 in dem Hause des Fabrikanten Fontaine am Sorbonneplatz in Paris durch pikrins. Kali verursacht wurde. Er benutzt diesen Anlaß zu einer Beschreibung der Pikrinsäure, ihres Kalisalzes und der Darstellung beider.

Auch J. Casthellaz (2) hat sich durch obigen Unfallsfall bestimmen lassen, das über die Verbindungen der Pikrinsäure mit Kali, Natron, Ammoniak, Kalk, Baryt, Magnesia, Eisen u. s. w. Bekannte zusammenzustellen. Er erwähnt, daß das leicht lösliche Kalksalz zur Reinigung der rohen Säure dient, da ein Ueberschuß von Kalk die Unreinigkeiten (Öle und unvollständig nitrirte Substanzen) niederschlägt. Aus der Lösung wird die Säure durch Salzsäure gefällt, oder direct in pikrins. Kali durch Umsetzung mit Chlorkalium übergeführt.

Harder (3) theilt Erfahrungen mit über die zweckmäßigste Zusammensetzung von Gemischen zur Erzeugung von farbigen Lichtern und Sternen. Er giebt folgende Mengenverhältnisse an :

(1) J. pharm. [4] IX, 247. — (2) Monit. scientif. XI, 305; N. Jahrb. Pharm. XXXII, 220. — (3) Jahresber. des phys. Vereins zu Frankfurt a. M. 1868—1869, 52.

Für weißes Licht 8  $\text{KONO}_5$ , 2 S, 2 Sb; für rothes 20  $\text{SrONO}_5$ , 5  $\text{KOCLO}_5$ ,  $6\frac{1}{2}$  S, 1 Kohle; für blaues 9  $\text{KOCLO}_5$ , 3 S, 3 Bergblau; für gelbes 24  $\text{NaONO}_5$ , 8 Sb, 6 S, 1 Kohle; für grünes 20  $\text{BaONO}_5$ , 18  $\text{KOCLO}_5$ , 10 S; für violettes 4  $\text{SrONO}_5$ , 9  $\text{KOCLO}_5$ , 5 S, 1 Bergblau, 1 Kalomel; für weiße Sterne 9  $\text{KONO}_5$ , 3 S, 2 Sb; für rothe 20  $\text{SrONO}_5$ , 12  $\text{KOCLO}_5$ , 11 S, 2 Kohle, 2 Sb, 1 Mastix; für blaue 20  $\text{KOCLO}_5$ , 14 Bergblau, 12 S, 1 Mastix; für gelbe 20  $\text{KOCLO}_5$ , 10 NaO, 2  $\text{CO}_2$ , 5 S, 1 Mastix; für grüne 12  $\text{BaONO}_5$ , 28  $\text{KOCLO}_5$ , 15 S, 1 Mastix; für violette 9  $\text{KOCLO}_5$ , 4  $\text{SrONO}_5$ , 6 S, 1 Bergblau, 1 Kalomel, 1 Mastix. Die Ingredienzien für Sterne sind unter Mitauwendung von Weingeist zu mischen.

R. Böttger (1) fand, daß knalls. Silberoxyd, Acety-  
lensilber und ein Gemisch von gleichen Gewichtstheilen  
chlors. Kali und Schwefelantimon sehr leicht durch den  
Inductionsfunken zum Explodiren gebracht werden. Er  
empfiehlt letzteres als Zündkraut für Sprengungen.

Zündung  
durch Induc-  
tionsfunken.

Giedymin (2) schlägt vor, Sprenggeschosse mit einer  
Mischung aus 2 Th. chlors. Kali, 1 Th. Schwefel und  
kleinen Quarzstücken zu füllen. Letztere sollen beim Auf-  
prallen der Kugel auf feste Gegenstände durch ihren Zu-  
sammenstoß die Explosion hervorrufen.

Füllung für  
Granaten.

G. M. Mowbray (3) läßt zur Darstellung von Nitro-  
glycerin im Großen Glycerin in ein Gemisch von Salpeter-  
säure und Schwefelsäure tröpfeln, welches mit Eis und  
Kochsalz gekühlt wird. Er benutzt hierbei kalte Luft,  
welche durch Glasröhren in die Flüssigkeit tritt, zum Um-  
rühren derselben. Die Luft wird comprimirt und durch  
theilweise Expansion kühl erhalten; sie trägt zur Kühlung  
der Mischung bei und verjagt zugleich die auftretenden  
Säuredämpfe. Dadurch soll ein Präparat erhalten werden,

Nitrogly-  
cerin.

(1) Jahresber. d. phys. Vereins zu Frankfurt a. M. 1868—1869, 26. — (2) Monit. scientif. XI, 344. — (3) Dingl. pol. J. CXCH, 172 aus Engineering, October 1868, 376; Bull. soc. chim. [2] XII, 344.

**Nitroglycerin.** dessen Eigenschaften von denen  
 chen. Während nämlich das letzt  
 ausdehnt, soll das erstere sein  
 verringern. Auch werden die A  
 von den Dämpfen des ersteren n  
 rend das käufliche heftiges Kopfw  
 Glycerin liefern Mowbray 94  
 loses Nitroglycerin. Versuche erg  
 in gefrorenem Zustande nicht z  
 werden kann.

M. v. Wolfskron (1) beri  
 welche die Ungefährlichkeit des N  
 darthun, da sie ergeben, daß  
 weder durch heftigen Stoß, noch  
 zünden explodiren.

P. Bolley, C. Pestalozzi  
 men nach ausgedehnten Versuchen  
 Sie verlangen aber, daß der Dyr  
 oder sonst sehr festen Behältern  
 werde, da derselbe sowohl beim  
 verschraubten oder nur mit Kork  
 hülse, wie auch durch intensiven  
 schen zwei metallenen Körpern  
 100 Th. Dynamit ließen sich mit  
 Nitroglycerin ausziehen; der Rü  
 Kieselsäure bestehend, erwies sich  
 waltenden Panzern von Süßwasse

**Flüssiges Feuer.** J. Nicklès (4) giebt eine Zt  
 stanzen, welchen der Name flü  
 Feuer gegeben wurde. Er behanc

(1) Dingl. pol. J. CXCH, 174 aus  
 und Hüttenwesen 1869, Nr. 13. — (2)  
 (3) Dingl. pol. J. CXCH, 490 aus Schw  
 89. — (4) J. pharm. [4] IX, 454; Mon  
 News XIX, 190.



sich beim Stehen an der Luft entzündenden Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff, welche seit dem amerikanischen Kriege als Fenier-Feuer bezeichnet wird, besonders ein neues Präparat, welches Er Lothringer-Feuer nennt. Dasselbe wird durch Vermischen von Chlorschwefel mit der Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff erhalten und besitzt die Eigenthümlichkeit, auf Ammoniakzusatz unter Bildung dichter rother Dämpfe zu verbrennen. Eine ungefährliche Zersetzung dieser Mischung läßt sich durch Schütteln derselben mit schwefels. Kupfer oder alkalischer Bleilösung herbeiführen.

H. Howse (1) will das Fortglimmen von Zündhölzchen, welches nach dem Verlöschen der Flamme noch einige Zeit fort dauert und deshalb Feuersgefahr darbietet, dadurch verhindern, daß Er die Holzstäbchen vor dem Tauchen mit einer Lösung von Alaun, Bittersalz, Salmiak, wolframs., kiesels., bors., schwefels. oder phosphors. Natron imprägnirt.

W. Jettel (2) bespricht die Wichtigkeit phosphorfreier Zündmassen, sowohl für die Fabrikation, wie für den Gebrauch, und die Anforderungen, welche an dieselben gestellt werden. Er schließt aus der Untersuchung (3) der bis jetzt vorgeschlagenen Mischungen, daß gut und leicht zündende Massen für amorphe Flächen 35 bis 38 pC. Sauerstoff enthalten müssen, und giebt alsdann folgende Uebersicht über die Zusammensetzung derselben : 1) Der

(1) Dingl. pol. J. CXCI, 93 aus Armengaud's Génie industriel, Mai 1869, 264. — (2) Dingl. pol. J. CXCI, 369; Chem. Centr. 1869, 525. — (3) Nach Jettel besteht eine der schwedischen ähnliche Masse aus 4  $\text{KOCIO}_3$ , 1 S, 0,4 KO, 2  $\text{CrO}_3$ ; die der englischen Menous entweder aus 2  $\text{KOCIO}_3$ , 1 Holzkohle, oder aus 1  $\text{KOCIO}_3$ , 1 S; eine von H. Wagner (Jahresber. f. 1867, 912) angegebene aus 11  $\text{KOCIO}_3$ , 1,5 Schwefelkies, 1 Braunstein; die von Canouil aus 7  $\text{KOCIO}_3$ , 2  $\text{PbONO}_3$ , 2 KO, 2  $\text{CrO}_3$ , 1 S; die von F. L. Lutz in Blaubeuren, welche sich schwer entzündet und der Verbesserung bedarf, aus 8  $\text{KOCIO}_3$ , 8  $\text{PbONO}_3$ , 8  $\text{SbS}_3$  und 0,5 KO, 2  $\text{CrO}_3$ .

**Zündstoffe.** Hauptbestandtheil ist chl<sup>r</sup> (über 60 pC.); 2) außer diesen noch andere sauerstoffhaltige Stoffe; 3) der dritte Bestandteil 25 pC. von der Menge des Schwefelmetalls; 4) Glycerin wird als Zusatz angewandt; 5) die Menge des Glycerins  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{2}$  von der Gesamtmenge der Sätze betragen. Die Sätze werden aufgetragen, nie so, wie sie glänzen, da dies durch die unrichtigen Mischung) bedingt wird. Das Reiben veranlaßt.

Mörtel,  
Cement,  
Thon,  
Glas,  
Hydraulischer Kalk.

H. de Villeneuve'sches Verfahren der Herstellung von Mörtel, welches sich bei französischer Art außerordentlich darin, daß der gebrannte Mörtel, welche er zu absorbieren, dann in Haufen gebracht 8 Tage liegen bleibt, dann fallen können. Darauf werden unvollkommen gebrannte Mörtel durch Maschen des dazu dienen, über  $\frac{1}{2}$  Millimeter Durchmesser des Pulvers wesentlich die Eigenschaften bedingt. Bei der Aufbereitung

(1) Compt. rend. LXVIII, 3. pol. J. CXCH, 220.

Aufhäufen vermieden werden, da sonst die Kohlensäure der Luft ein Zusammenbacken veranlaßt; auch durch Verpackung in Fässern würde die Dichtigkeit zu groß werden. Sie geschieht am Besten in lockeren Haufen, welche durch Schuppen gegen Regen geschützt werden. Vielfache Erfahrung zeigt, daß das Kalkpulver auf diese Weise seine ausgezeichneten Eigenschaften Jahre lang conservirt. Die von demselben gebotenen Vorthelle sind besonders volle 25 pC. betragende Materialersparnis, Beschleunigung des Erhärtens, Beseitigung der mit dem Kalklöschern an Ort und Stelle verbundenen Uebelstände, Leichtigkeit des Transports und zuverlässige Conservirung großer Vorräthe. Auch lassen sich zu stark oder zu schwach gebrannte Stücke durch Einwirkung feuchter Luft oder durch Bespritzen mit Wasser allmählig löschen, sieben und dann dem Pulver beimengen.

Hydraulischer Kalk.

K. v. Hauer (1) giebt die Analyse zweier Mörtelproben, von welchen die eine a) aus Wien, die andere b) von einer nicht näher angegebenen Localität Niederösterreichs stammt, und zweier hydraulischen Kalke c) und d) aus Zlabings :

	a)	b)		c)	d)
Quarzsand u. Thon	56,4	50,2	Kiesels. Thon (unlös.)	45,3	27,7
CaOH <sub>2</sub> u. CaOCO <sub>2</sub>	43,1	49,3	Lösl. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> u. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2	0,6
MgOCO <sub>2</sub>	Spur	0,2	CaOCO <sub>2</sub>	48,0	67,2
			MgOCO <sub>2</sub>	4,6	3,8
			Feuchtigkeit, Alkalien	0,9	0,7.

L. Kofler (2) veröffentlicht Untersuchungen über Cementsteine und Cemente, aus welchen wir nur einige Analysen herausnehmen können.

Cement.

1) Ist Kalkmergel aus der Frutz bei Röthis in Vorarlberg, von krystallinischem Bruch, welcher einen mächtig guten hydraulischen Kalk 1a) liefert;

(1) Jahrb. geol. Reichsanst. XIX, 428, 429. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 67.

Cement.

2) Kalkmergel aus der Oberösterreich; giebt eine 2a) ist ein Jahr alt, 2b) fri

3) Kalkmergel von Ha guter Cement;

4) und 5) Kalkmergel Brüchen von Saulick, 4a) ( gebrannt;

6) ebendaher aus den 1 aus demselben;

7) Thonmergel von St aus demselben;

8) Thonmergel von Bla ment aus demselben.

Die beiden letzteren ( schung mit anderen brauch

In Salzsäure lös. Bestand- theile :	1)	2)	3)
$\text{CaOCO}_2$	72,84	68,89	71,8
$\text{MgOCO}_2$	1,35	0,90	1,6
$\text{FeOCO}_2$	2,39	2,16	2,3
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,55	1,74	2,2
$\text{CaOSO}_3$	1,64	1,50	0,5
HO	0,57	0,75	0,4
	79,84	75,94	79,1
Unlösliche Be- standtheile :			
$\text{SiO}_2$	17,32	19,46	15,8
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2,25	3,71	3,8
MgO	0,03	0,18	0,4
KO	0,32	0,50	0,6
NaO	0,22	0,21	—
	20,16	24,06	20,8

	1a)	2a)	2b)
CaO	58,72	48,98	53,07
MgO	0,08	0,25	0,13
$\text{Al}_2\text{O}_3$ mit $\text{SiO}_2$	2,75	10,30	10,80
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,40	2,60	2,60
$\text{SiO}_2$	28,44	28,65	26,64
$\text{CO}_2$	6,62	9,44	5,40

G. Leube jun. (1) analysirte den in Gerhausen bei <sup>Cement.</sup> Blaubeuren gebrochenen Kalkmergel, der zur Cementfabrikation dient, und zwar aus zwei verschiedenen Schichten stammende Proben. b und c ist die Zusammensetzung des in Säuren ungelöst bleibenden Thons von 1) und 2) nach dem Glühen desselben :

	Schichte 1	Schichte 2		b Thon aus 1	c Thon aus 2
CaO	36,98	35,79	SiO <sub>2</sub>	65,64	64,50
MgO	0,53	0,50	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,83	19,51
FeO	0,75	0,51	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,91	12,00
MnO	0,08	0,05	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Spuren	Spuren
CO <sub>2</sub>	25,92	28,94	MgO	2,98	2,59
HO u. Bitumen	3,20	3,19	KO + NaO	1,13	1,27
Thon	32,16	30,53		99,49	99,87.
	99,62	99,51			

G. Lindenmeyer (2) weist nach, daß Cementmergel von Lenggries unweit Tölz an der Isar schon bei einer Temperatur Kohlensäure abgibt, bei welcher reiner kohlens. Kalk noch nicht verändert wird. Er warnt deshalb vor Wasserbestimmungen durch Wägung der Gewichtsabnahme nach schwachem Erhitzen, und schließt, da sich ein Gemenge von gefällttem kohlens. Kalk mit reiner Kieselsäure eben so verhält, daß schon unter der Zersetzungstemperatur des ersteren beträchtliche Silicatbildung erfolgt. 4 bis 5 Aeq. Kalk machten in Seinen Versuchen 1 Aeq. Kieselsäure in schwacher Salzsäure löslich. Der erwähnte Mergel enthielt im lufttrockenen Zustande 36,84 CaO, 28,50 CO<sub>2</sub>, 23,24 SiO<sub>2</sub>, 4,30 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,14 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,96 MgO, 1,48 KO, 1,00 HO im Exsiccator entweichend, 0,83 HO bei 110° und 0,62 HO beim Glühen austreibbar (Summe 98,91). Zehnprocentige Salzsäure löste 29,16 pC.

L. Gättschenberger (3) stellte Versuche mit einem

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 439. — (2) Dingl. pol. J. CXII, 222; Chem. News XIX, 287. — (3) Dingl. pol. J. CXII, 421; Chem. News XX, 58.

**Cement.** dolomitischen Mergel an, welcher unwe Tage kommt. Wenn man denselben bei brennt, welche etwas unter  $400^{\circ}$  liegt, die Magnesia Kohlensäure, während d unverändert bleibt. Man erhält ein Pro lichen hydraulischen Eigenschaften, da d Wasser bei Gegenwart von kohlen. K aber Aetzkalk in größerer Menge vorhan Cement gewöhnlich rissig. Bei sehr h bei welcher die Steine stark sintern, verl ihre hydraulischen Eigenschaften, spielt i ihrer Verwandtschaft zur Kieselsäure ein wie der Kalk, und es entsteht ein Cemer ren durch rasches und vorzügliches Ei ist. Derselbe enthält 44,22 CaO, 17,77 l 5,75  $Al_2O_3$ , 2,33 MnO, 4,72 KO + N Es scheint hiernach, daß der Gehalt einer  $Al_2O_3$  und  $Fe_2O_3$  geringer sein darf, beträchtliche Mengen Magnesia zugegen ersterer allein vorhanden ist.

A. Schulatschenko (1) mischte 1 Wasserglas abgeschiedene Kieselsäure und brachte ein Drittel des Gemenges d nach vorausgegangenem starkem Glühe nach Erhitzung bis zum Schmelzen ur beiden ersten Portionen verhielten sich dritte erhärtete aber nicht mehr. Hierat das Erhärten nicht nur bei auf nassem, auf trockenem Wege gebildetem Silicat Pettenkofer's (2) Ansicht, die Bild auf trockenem Wege verhindere das Erb

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 14; Chem. News . chim. [2] XI, 425; vgl. Jahresber. f. 1856, 796. 1849, 647.

haltig ist, und daß das Todtbrennen der Cemente auf physikalische Gründe zurückgeführt werden muß.

Die bereits früher erwähnte Fabrikation künstlicher Sandsteine von Ransome (1) ist jetzt ausführlich, besonders in Bezug auf die Herstellung von Mühlsteinen, beschrieben worden (2). Künstliche Steine.

P. Eckhardt (3) ließ sich ein Verfahren patentiren, sehr harte künstliche Steine zu erzeugen. Er durchknetet Thon mit frischer Jauche, um ihn durch Lagern plastischer zu machen, mengt ihn, um Steine von dunkler Farbe zu erhalten, mit Pulver von Bohnerz, für helle Farben mit Feldspath, formt mit Hülfe starker hydraulischer Pressen und brennt in einem Ofen, dessen Flamme von oben nach unten geht, bis zum Eintritt der Sinterung.

E. Robert (4) beobachtete, daß der Steinsockel von Bronzemonumenten völlig frei bleibt von Flechten, besonders von *Lepra antiquitatis*, welche die meisten im Freien aufgestellten Marmor- und Steinbildwerke im Laufe der Zeit mit einer grauen Hülle überzieht. Er leitet diese Erscheinung von der vergiftenden Wirkung des Kupfers der Bronze auf die Cryptogamen ab und schlägt deshalb vor, an geeigneten Stellen der Monumente, von welchen aus sich das Regenwasser über die Oberfläche derselben vertheilt, Kupfer- oder Bronzestücke einzusetzen. Auch sollen in manchen Fällen Kupfersalze angewendet werden können. Schutz der Steine gegen Cryptogamen.

R. Böttger (5) stellt farbige, in sehr kurzer Zeit fest werdende Kitte durch Vermischen einer Natronwasser-

(1) Jahresber. f. 1857, 628. — (2) Dingl. pol. J. CXCI, 121 aus Engineering, August 1868, 143; Bull. soc. chim. [2] XII, 341. — (3) Dingl. pol. J. CXCI, 83 aus Bayer. Kunst- und Gewerbeblatt 1868, 703. — (4) Compt. rend. LXIX, 492; Chem. News XX, 130, 250; Monit. scientif. XI, 1008 (hier rath Quesneville, die Statuen zeitweise mit verdünnter Phenylsäure zu waschen). — (5) Jahresber. d. phys. Vereins zu Frankfurt a. M. 1868—1869, 80; N. Rep. Pharm. XIX, 497; N. Jahrb. Pharm. XXXIV, 119; J. pr. Chem. [2] II, 138.

glaslösung von 33° Bé. mit feiner Schlemmkreide unter Zusatz nachfolgender Stoffe her : Schwefelantimon für schwarzen polirbaren, Limatura ferri für grauschwarzen, Zinkstaub für grauen, durch Poliren weiß und metallglänzend werdenden, kohlen. Kupferoxyd für hellgrünen, Chromoxyd für dunkelgrünen, Kobaltblau für blauen, Mennige für orangefarbenen, Zinnober für hochrothen und Carmin für violettrothen Kitt. Bei Weglassung der Farben ist der Kitt weiß; werden gleiche Theile Schwefelantimon und Limatura ferri mit Wasserglas angerührt, so erhält man einen außerordentlich festen schwarzen, aus Zinkstaub und Limatura ferri einen steinharten dunkelgrauen Kitt.

J. L. Friedrich (1) verstreicht Fugen an Leuchtgasretorten mit einer Mischung von Schwerspathpulver und flüssigem Wasserglas oder Boraxlösung. Werden  $\frac{2}{3}$  Th. Thon zugesetzt, so steht die Masse gut in der Glühhitze, und dieß ist auch mit einem Gemenge von Schwerspath und gestossenem weißem Glas der Fall.

Thon. E. Richters (2) giebt in Seiner im vorigen Jahre bereits erwähnten Arbeit (S. 940) über die Feuerbeständigkeit der Thone ein neues Verfahren zur Ermittlung derselben an. Dieß beruht auf der Nachweisung, wie viel Thonerde wenig strengflüssigen, und wie viel Kieselsäure feuerbeständigen Thonen zugesetzt werden muß, damit dieselben in bestimmten Hitzegraden (und zwar möglichst hohen) sich einem Normalthon vollkommen gleich verhalten. (Als Kriterium gilt, daß die Proben nach zweistündigem Erhitzen auf die Schmelztemperatur des Schmiedeeisens nur schwach glasirt erscheinen.) Der Grad der Feuerbeständigkeit soll durch die Zehnteltheile vom Gewicht eines Thons an Quarz oder Thonerde, die zur Erzeugung der Aehnlichkeit erforderlich sind, ausgedrückt, der Thonerdezusatz mit —, der Quarzzusatz mit + bezeichnet werden.

(1) Dingl. pol. J. CXCH, 338 aus J. für Gasbeleuchtung, Juli 1869, 345. — (2) Dingl. pol. J. CXCI, 59, 150, 229.



Als Ergebnisse von Versuchen nach dieser Methode <sup>Thon.</sup> wurden gefunden: 1) bei weißem Thon von Saarau (Mittelschlesien) mit durchschnittlich 53 pC. abschlämmbarem Quarzsand, die Feuerbeständigkeit — 2 (derselbe diente zur Herstellung des Normalthons, indem ihm  $\frac{2}{10}$  seines Gewichts reiner, aus Kryolith bei der Sodabereitung erhaltener Thonerde zugesetzt wurden); 2) bei demselben Thon nach dem Schlämmen + 2; 3) bei blauem Thon von Saarau + 2; 4) bei einem anderen blauen Thon eben daher  $\pm$  bis — 1; 5) bei einem Thon von Valendar bei Coblenz — 1, (die drei letzteren ließen sich wegen ihrer großen Cohäsion nicht schlämmen); 6) bei einem Thon von Mirow (Polen) mit 12,7 pC. Sand — 3; 7) von Grojece (Polen) mit 8,2 pC. Sand — 3 bis 4; 8) von Poremba (Polen) mit 29,03 pC. Sand — 4; 9) von Bielschowitz (Oberschlesien) mit 27,7 pC. Sand — 4; 10) von Czielze mit 15,94 pC. Sand — 5 bis 6; 11) von Tillendorf (Schlesien) mit 30,41 pC. Sand — 3; 12) bei weißgrauem Thon von Comprachütz mit 35,91 pC. Sand — 4 bis 5; 13) bei blauem Thon ebendaher mit 31,24 pC. Sand — 6; 14) bei blauem Thon von Brieg mit 26,15 pC. Sand — 6; 15) bei weißgrauem ebendaher mit 33,34 pC. Sand — 5; 16) bei thonigem Schief von Mettkau (Schlesien) mit 74,81 pC. Sand verschieden nach der Feinheit des Pulvers.

Die Analyse der geprüften Thone ergab (da zum Sande auch das feine mit dem Thon sich abschlämmende Quarzpulver gerechnet wurde):

	1)	2)	3)	4)	5)	6)	7)	8)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,31	39,34	35,70	32,66	33,47	27,62	25,51	20,82
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,56	1,28	1,01	3,23	4,60	1,87	2,18	1,94
CaO	—	—	Spur	0,50	0,93	0,56	0,48	0,51
MgO	—	—	—	—	0,67	0,73	1,15	0,64
KO	0,46	1,04	1,11	1,56	1,18	2,25	2,29	2,20
NaO	—	—	—	—	—	—	—	—
SiO <sub>2</sub> , gebund.	19,99	45,89	38,29	36,21	38,21	31,21	35,34	29,47
Sand	55,89	—	4,40	14,20	9,34	29,39	25,46	37,15
Wasser	5,70	12,95	19,49	11,64	11,81	6,27	6,87	6,17
	99,91	100,00	100,00	100,00	100,30	99,90	99,18	98,90

Thon.	9)	10)	11)	12)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,40	21,60	20,97	15,81
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,98	5,69	1,35	1,81
CaO	0,34	0,34	—	Spur
MgO	0,61	0,74	0,15	0,4
KO	1,20	2,25	0,32	Spur
NaO	0,59	—	0,52	0,94
SiO <sub>2</sub> , gebund.	32,14	32,68	27,81	23,01
Sand	35,68	30,51	42,20	50,61
Wasser	6,06	6,89	6,08	6,21
	100,00	100,20	98,90	98,91

C. Bischof (1) erkennt zw  
Methode von Richters an, zieh  
(Zusatz eines Normalgemenges von  
Thonerde zum zu prüfenden Thon  
schmelzbarkeit bei einem bestimmt  
Er dieselbe für genauer und sicher  
züglich der detaillirten Beschreibu  
sen Classification der Thone,  
pyrometrischen Verhalten das Vork  
und die physikalischen Eigensch  
müssen wir auf das Original verw

K. v. Hauer (2) theilt Analy  
aus Budweis; 2) von feuerfestem  
rer Comitatz in Ungarn; 3) von  
Oberfucha in Niederösterreich (?);  
erde von Mahrenberg an der Dra

	1)	2)	3)
SiO <sub>2</sub>	48,6	60,3	67,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43,0	28,0	20,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	} Spur	—	—
MgO			
CaO	—	0,5	0,2
Wasser	8,2	10,5	11,3
	99,8	99,3	99,1

(1) Dingl. pol. J. CXCIV, 420; vgl  
1865, 800; f. 1864, 773; f. 1863, 750; f.

(2) Jahrb. geolog. Reichsanst. XIX, 428, .

H. Schwarz (1) erhielt bei der Analyse einer hell-<sup>Glasur.</sup> braunen a) und einer dunkelbraunen b) englischen Steingutfarbe folgende Resultate :

a) 11,30  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 21,00  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 18,02  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 50,80  $\text{ZnO}$ ;

b) 19,82  $\text{BaO}$ , 11,07  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 7,70  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 2,30  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10,42  $\text{SiO}_2$ , 5,47  $\text{SO}_2$ , 8,81  $\text{CO}_2$ , Alkali und Verlust.

W. Artus (2) stellt eine weisse Glasurmasse für Ofenkacheln her durch Calciniren von 6 Th. Blei und  $3\frac{1}{4}$  Th. Zinn, Mischen der erhaltenen Oxyde mit 6 Th. geschlämmtem Sand,  $\frac{96}{100}$  Th. calcinirter Soda,  $\frac{40}{100}$  Th. Kochsalz und  $\frac{88}{100}$  Th. eisenfreier Mennige. Das Gemenge wird in einem mit Kreide ausgestrichenen Thonnapfe geschmolzen und nach dem Erkalten aufs Feinste gemahlen.

F. Goppelsröder (3) untersuchte die weisse Glasur eiserner Gefässe und fand in einem Falle Bleioxyd, in zwei anderen arsenige Säure in derselben. Doch wurde von diesen Substanzen selbst bei langem Kochen mit starkem Essig keine Spur aufgelöst.

A. Gaudin (4) giebt an, dass die Erzeugung künst-<sup>Künstliche Edelsteine.</sup> licher Edelsteine mit Thonerde allein nicht gelingt, weil diese bei genügend hoher Temperatur plötzlich flüssig wird und unter lebhaftem Sieden verdampft, beim Abkühlen aber entglast wird. Die Neigung zum Krystallisiren lässt sich durch Zusatz von Kieselsäure verhindern; diese vermindert jedoch die Härte des Products und veranlasst bei grossen Zugaben das Steinigwerden desselben. Vor dem Knallgasgebläse kann dieses vermieden werden, aber es bilden sich Blasen, die oft nicht zu entfernen sind. Bei der Anwendung des Gebläses färben Nickel und Mangan immer orangegelb, Chrom im Reductionsfeuer grünlich-

(1) Dingl. pol. J. CXCI, 396; Chem. Centr. 1869, 687; Chem. News XX, 12. — (2) Dingl. pol. J. CXCII, 511. — (3) Chem. Centr. 1869, 224; Dingl. pol. J. CXCII, 511; N. Jahrb. Pharm. XXXI, 344. — (4) Compt. rend. LXIX, 1842; Iustit. 1869, 409; Monit. scientif. XII, 101; Dingl. pol. J. CXCVI, 60; Chem. Centr. 1870, 68.



glas von vollkommener Reinheit in Massen von 50 bis 70<sup>Glas.</sup> Pfund hergestellt. Er beabsichtigt mit Hülfe desselben das gewöhnliche Flintglas durch Kalk-, Baryt-, Blei- und Wismuth-Aluminate, das Crownglas durch Verbindungen von Thonerde mit Magnesia oder Magnesiasilicat zu ersetzen. Sein Verfahren erlaubt die Erzeugung künstlicher Edelsteine, welche an Glanz und Härte den natürlichen nur wenig nachstehen.

D. M. Henderson (1) bespricht die Zusammensetzung und Fabrikation des zu den optischen Apparaten der Leuchthürme verwendeten Glases. Er beschreibt besonders die Herstellung der ringförmigen Prismen mit Hülfe von  $\frac{5}{8}$  Zoll starken Gufseisenformen, welche auf der Peripherie eines rotirenden Gieftisches stehen und solche Dimensionen haben, daß von dem gegossenen Glase  $\frac{1}{8}$  Zoll durch Schleifen weggenommen werden kann.

Jeanne (2) stellt barythaltiges Fenster- und Flaschenglas dar, welches sich durch seine Leichtschmelzbarkeit und Wohlfeilheit auszeichnet. Er giebt die Mischungsverhältnisse verschiedener Sätze an, welche jedoch große Differenzen in Bezug auf die für 100 Th. schwefels. Baryt zu verwendenden Mengen von schwefels. Natron und Sand zeigen. Die Härte des Glases soll durch Zusatz geringerer oder größerer Mengen von Kaolin beliebig gesteigert werden können.

E. Richters (3) veröffentlicht Erfahrungen über die Anwendung des bei der Bereitung von kohlen. Natron aus Kryolith erhaltenen Fluorcalciums statt des Kalkes zur Glasfabrikation. Er fand, daß durch dieselbe sehr erhebliche Mengen (fast die Hälfte) Glaubersalz erspart werden

(1) Dingl. pol. J. CXCH, 259 aus Engineering, November 1868, 485. — (2) Dingl. pol. J. CXCH, 259 aus Jacobsen's chem.-techn. Repertorium. — (3) Dingl. pol. J. CXCI, 301; Bull. soc. chim. [2] XII, 78.

<sup>Glas</sup> können, ohne daß Kohlenverbrauch, Schmelzdauer und Ausbeute eine Veränderung erleiden. Doch verbietet der Eisengehalt des künstlichen Flussspathes die Einführung desselben in Sätze für weißes Glas.

H. E. Benrath (1) analysirte Kryolithglas (2) von der American hot-cast porcelain Company, welches in der mittleren Schicht milchweiß, an der Außen- und Innenfläche opalisirend bis durchsichtig, im Uebrigen gutem Glase sehr ähnlich ist und ein spec. Gewicht von 2,471 hat. Er fand 67,07 SiO<sub>2</sub>, 10,99 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,02 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,09 MnO, Spuren CaO und 19,83 NaO. Versuche im Glasofen ergaben, daß ein Gemenge von 1 Th. Kryolith und 2 Th. Quarzsand leicht schmilzt und sich vollkommen läutert. Das erhaltene Glas war Anfangs vollkommen durchsichtig und blieb so auch bei rascher Abkühlung, während am Boden des Tiegels, wo die Glasschicht 5 Millimeter dick war, die Masse beim Abkühlen gänzlich in Milchglas überging. Das spec. Gewicht des blendendweißen Glases war 2,373 und seine Analyse ergab 70,01 SiO<sub>2</sub>, 10,78 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 19,21 NaO. Die Bildung geht also nach der Gleichung

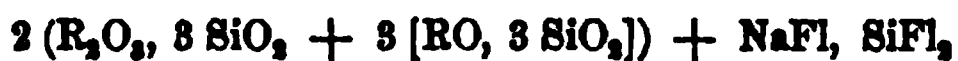


vor sich. Das Entweichen von Fluorsilicium wurde beim Erhitzen einer Probe der Mischung im Platintiegel über der Gebläselampe constatirt. Benrath macht auf die massenweise Entstehung desselben (74 Pfund aus 300 Pfund Gemenge) aufmerksam und empfiehlt dessen Umwandlung in Kieselflußsäure, welche zur Darstellung von Kalisalzen dienen kann, durch einfache Verbindung der gedeckten Schmelzhäfen mit Wasser enthaltenden Absorptionskammern. Das Weißwerden des heiß durchsichtigen Kryolithglases spricht (gegen die von Pelouze (3) angenommene ent-

(1) Dingl. pol. J. CXCH, 239; Bull. soc. chim. [2] XII, 337; Chem. News XIX, 287. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1868, 943. — (3) Jahresber. f. 1867, 923.

glasungswidrige Wirkung der Thonerde) dafür, daß es<sup>Glas.</sup> bei dieser Erscheinung mehr auf die relativen Verhältnisse der Einzelbestandtheile, als auf die Art derselben ankommt.

C. P. Williams (1) theilt das Durchschnittsresultat von fünf Analysen des Kryolithglases mit, nach welchen dasselbe aus 63,84 SiO<sub>2</sub>, 7,86 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,50 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,12 MnO, 6,99 ZnO, 1,86 CaO, 0,25 MgO, 10,51 NaO und 8,05 Fl besteht. Von der Summe der angegebenen Substanzen müssen 3,39 pC. Sauerstoff, als dem Fluor entsprechend, in Abzug gebracht werden. Er berechnet aus dieser Zusammensetzung die Formel :



und schließt aus dem Natrongehalt, daß der ursprüngliche Satz aus 67,19 Th. Kieselsäure, 23,84 Th. Kryolith und 8,97 Th. Zinkoxyd bestehe, aber durch den Schmelzproceß 39 pC. seines Fluorgehalts als Fluorsilicium verliere. Seiner Ansicht nach wirkt das Kieselfluornatrium im Kryolithglase auf dieselbe Weise, wie der phosphors. Kalk im gewöhnlichen Milchglase. Er führt als Beleg an, daß die Fluoralkalien nach Berzelius mit Kieselsäure ohne Entwicklung von Fluorsilicium zu porcellanähnlichen Massen zusammenschmelzen. Das Kryolithglas ist in hohem Grade geeignet zur Färbung durch Metalloxyde. Nach W. J. Cheyney's Angabe läßt sich statt des Kryoliths auch Fluorcalcium anwenden (2).

E. Duchemin (3) ersetzt die Platten von emaillirtem<sup>Emaill.</sup> Kupfer oder Platin, welche bisher zum Einbrennen von Photographieen benutzt wurden, durch mit leicht schmelz-

(1) Dingl. pol. J. CXCH, 412 aus Journ. of the Franklin Institute LVII, 252; Chem. News XX, 23; Monit. scientif. XI, 699. — (2) Vgl. G. Bontemps, Guide du verrier, Paris 1868, 540, wo sich die Angabe findet, daß die Darstellung des Flußspathmilchglases von Paris in Bercy herrühre. — (3) Compt. rend. LXVIII, 88; Instit. 1869, 19, 209; Monit. scientif. XI, 44, 249; Dingl. pol. J. CXCI, 476; Chem. Centr. 1869, 960; Chem. News XIX, 82.

**Email-** barém Email bedeckte Glasscheibe  
 30 Th. Arsenik, 30 Th. Salpeter, 9  
 Bleiglätte dehnt sich nach dem Sch  
 Weise aus, wie viele Glassorten d  
 derselben emailirte Glas kann auf  
 noch vielfache Anwendung finden.  
 sich darauf eben so leicht, wie au  
 kann durch das nur eine Minute  
 der Muffel unveränderlich gemacht  
 zur Aufnahme von Photographieen  
 Oberfläche durch Poliren geebnet  
 von 4 Th. Gummi, 1 Th. Honig  
 in 100 Th. Wasser übergossen  
 nen läßt man entweder in der  
 unter einem Negativbilde die Ein  
 sich gehen, bepudert dann mit ein  
 Kobaltoxyd, 90 Th. schwarzem Eis  
 und 30 Th. Sand, und behandelt n  
 dem zwanzigfachen Gewicht Wasser  
 wird das Bild mit reinem Wasser  
 und endlich in der Muffel auf einer  
 Gußeisenplatte, auf welcher das  
 verlieren kann, eingebrannt. Emai  
 sich von beliebiger Größe herstell  
 große Photographieen einbrennen)  
 nach der Dicke des Emailüberzu  
 durchscheinend erhalten werden.

Geymet und Alker (1) geb  
 Emailphotographie eine andere Zus  
 empfindlichen Mischung an : 1 H  
 12 arabisches Gummi, 240  $\text{NH}_4\text{C}$   
 Dieselben empfehlen als Schmelzf

(1) Dingl. pol. J. CXCI, 156 aus Ph  
 826.



Iridiumoxyd, wenn aber ein wärmerer Ton vorgezogen wird: 2 Kupferoxyd, 3 Kobaltoxyd,  $\frac{1}{10}$  Iridiumoxyd, 1 brannte Siena, 18 äußerst fein zerriebenes optisches Flintglas.

E. Siegwart (1) wendet ein Gemisch von 60 g gesättigter Lösung von KO, 2 CrO<sub>3</sub>, 6½ Grm. Gummi arabicum und 6 Grm. Traubenzucker in 150 CC. Wasser und 6 CC. dickem Glycerin zur Erzeugung des mit Hilfe der Schmelzfarbe einzubrennenden Bildes an.

Pappenheim (2) empfiehlt als Schutzmittel gegen den schädlichen Einfluss der Quecksilberdämpfe in Spiegelbelegereien die Anwendung von Schwefel. Er stützt sich hierbei auf die von Boussingault (3) bestätigten Versuche von Deiman, Paats, van Troostwyck und Lauwerenburgh, nach welchen Schwefel die Pflanzen vor der Wirkung von Quecksilberdämpfen schützt. Bezug auf den Gebrauch desselben als Streupulver in Belegräumen und Magazinen, Anstrich an den Wänden, Einreibungsmittel der Kleider und Schuhe, Füllungsmaterial für Respiratoren und die übrigen Anordnungen zur Sicherstellung der Arbeiter müssen wir auf das Original verweisen. Pappenheim sucht noch besonders das Durchsieben und Pressen des staubhaltigen Quecksilbers durch Zeugstücke zu umgehen. Er giebt deshalb für diese Reinigung eine hölzerne Absetzbüchse mit am Boden anbrachtem Hahn und ferner einen Spatel von Eisendrahtgewebe an, welcher mit Oelfarbe angestrichen ist und zur Entfernung der Oxydhaut von zinnhaltigem Quecksilber dienen soll.

Sticht (4) belegt Spiegelplatten durch Eintauchen derselben in eine bei 170° schmelzende Legirung von 1 Th. Zinn und 38 Th. Blei. War das Glas genügend

(1) Dingl. pol. J. CXCI, 394 aus Photogr. Arch. 1869, 61; Chem. Centr. 1869, 592. — (2) Dingl. pol. J. CXCIV, 494 aus Verh. d. k. Beförd. d. Gewerbefleißes in Preussen 1869, 33, 106; Chem. N. XX, 275. — (3) Jahresber. f. 1867, 755. — (4) Monit. scientif. XI,

gewärmt (auf 100°), so bleibt nur eine dünne Schicht des Metalls dem Erkalten von der einen der bezogenen Flächen entfernt werden sollen billiger und haltbarer sein und weniger verändert reflectiren, in dieser Weise belegten.

J. Browning (1) beschreibt ein Verfahren (2) zur Versilberung von Metallen als Reductionsmittel Milchzucker in wässrigem Wasser gelöst.

Agri-  
kulturchemie.  
Bodenkunde.

A. Beyer (3) und R. Biedermann über das Absorptionsvermögen von Pflanzen für die Pflanzennährstoffe, namentlich Stickstoff-, phosphors-, schwefels- und kohlensäurehaltige. Besonders auffällig zeigte sich demnach die Wichtigkeit der Phosphorsäureabsorption bei niedriger Temperatur.

Dünger und  
Düngerwirkung.

A. Alth (5) macht auf die in den Kreideschichten Russlands vorkommenden Phosphatkugeln aufmerksam. Eine Analyse von T. Hoff ergab: 14,18 Fl, 0,99  $Al_2O_3$ , 23,50  $PO_5$ , 9,23  $MnO$ , 2,10  $SO_3$ , 3,52  $MgO$ , 1,20  $H_2O$ .

E. Glasel (6) fand in demselben: 34,37  $PO_5$ , 4,84  $FeO$  und  $Fe_2O_3$ , 1,20  $H_2O$ .

(1) Chem. News XIX, 12; Monit. sc.  
(2) Jahresber. f. 1866, 866. — (3) Chem. Ann. d. Landwirtschaft, 1868. — (4) Landwirthsch. Versuchstationen, 1869. — (5) Chem. News XIX, 69. — (6) Verhandl. geolog. Reichsanst.

1,50 KO, 0,45 NaO, 2,81 CO<sub>2</sub>, Spuren Chlor und Fluor, 3,73 Thon, 2,33 HO. Die Untersuchung der aus obigen Schichten stammenden Steinkerne von Muscheln ergab Denselben 32,11 CaO, 25,49 PO<sub>5</sub>, 26,88 SiO<sub>2</sub>, 3,18 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,17 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,04 MgO, 6,61 CO<sub>2</sub>, Spuren Chlor und Fluor, 4,40 HO.

Dünger und  
Düngerwir-  
kung.

E. Nivoit und E. Létrange (1) veröffentlichen eine größere Arbeit über den Gebrauch von Fabrikrückständen in der Landwirthschaft, besonders über die Benutzung derselben als Düngemittel. Als solche empfehlen Sie die Abfälle von der Leimbereitung, die sich durch ihren hohen Gehalt an stickstoffhaltiger organischer Substanz und an Kalk auszeichnen; den Scheideschlamm der Rübenzuckerfabriken, welcher im frischen Zustande 0,35 bis 0,65 pC. und im getrockneten 0,51 bis 1,06 pC. Stickstoff und 50 bis 53 pC. unorganische Substanzen (hauptsächlich Kalk) enthält; die unbrauchbar gewordene Thierkohle, in welcher Sie 19 bis 30 pC. Phosphorsäure fanden und das 0,25 pC. Stickstoff enthaltende Wasser von der Flachsröste. Noch werthvoller sind die Malzkeime mit 5 pC., die Malzrückstände (Maischtreber) mit 2,5 pC. Stickstoff; der nach längerem Liegen an der Luft gypsreiche Reinigungskalk der Leuchtgasfabriken; das mit Hülfe von Gyps oder Eisenvitriol gebundene Ammoniak der Gaswasser (ungefähr  $\frac{1}{2}$  pC.); die Wollabfälle der Spinnereien und Webereien, welche 4 bis 6 pC. Stickstoff, und die Entfettungsrückstände, welche 1,75 bis 2,74 pC. Stickstoff enthalten. Ferner wurden ausgelaugte Gerberlohe, Talggrieben, Sägespähne, Kohlenasche, so wie Mergel von verschiedenen Fundorten im Ardennendepartement analysirt und der Gebrauch aller erwähnten Substanzen besprochen. Den Schluß der Abhandlung bildet eine Untersuchung über die von Houzeau und Devedeix projectirte Reinigung des

(1) Ann. min. [6] XVI, 299.

Dünger und  
Düngerwirk-  
kung.

Kanalwassers der Stadt Reims mit I welche durch Verwitterung des i Schwefelkieses reich an schwefels. Si

Roussille (1) analysirte einen ten Scheideschlamm aus einer Rübenz 33,51 organische Substanz (mit 0,446 i 3,42 unlösliche  $\text{SiO}_2$ , 0,90 lösliche  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,46  $\text{PO}_5$ , 41,40  $\text{CaO}$ , 0,04  $\text{K}$  0,03  $\text{SO}_2$  und 7,27  $\text{HO}$  in demselben

A. Gerardin (2) reinigt das an Abfluswasser der Stärkefabriken du auf drainirten Boden. Versuche er alle durch ihre Zersetzungsproducte und Thiere schädlichen Stoffe zurt hohem Grade befruchtet wird.

Ueber die Behandlung und Ver Abzugskanälen von Städten enthalte richten B. H. Paul (3), Letheby cinet (5), Chevalet (6), Mille und E. C. C. Stanford (8) und T. I

A. Houseau (10) untersuchte an Nilschlamm (11) und zu verschiedenen Nilwasser. Er fand im ersteren 62 säure, 14,70 Eisenoxyd und Magn phosphors. Eisen, 0,57 kohlen. K 8,27 Thonerde, 0,56 schwefels. Kalk,

(1) Bull. soc. chim. [2] XI, 118; Ch  
(2) Compt. rend. LXIX, 1129; Instit. 1869, 1168. — (3) Rep. Br. Assoc. 1869, 313. — (4) — (5) Compt. rend. LXVIII, 1539; Instit. 1 chim. [2] XII, 427. — (7) Compt. rend. L 137; Monit. scientif. XI, 476; Chem. News Assoc. 1869, Transact. 76; Chem. News XIX, Br. Assoc. 1869, Transact. 209. — (10) C Instit. 1869, 92; Monit. scientif. XI, 835. 1850, 646.

stanz, 7,70 Wasser, 0,0504 Stickstoff. Aus der geringen Menge des letzteren erklärt Er die Kleberarmuth des ägyptischen Getreides (1). Der Gehalt des Wassers an Schlamm wuchs vom Juli bis zum September von 0,025 bis zu 1,083 Grm. im Liter, während die Menge der in Lösung befindlichen Salze ( $\text{CaO}$ ,  $2\text{CO}_2$ ,  $\text{MgCl}$ , Alkali- und Eisenverbindungen neben organischer Substanz) zwischen 0,2 und 0,283 Grm., der Gehalt an Ammoniak zwischen 0,00007 und 0,0012 Grm., der an Salpetersäure zwischen 0,0024 und 0,0028 Grm. schwankte.

Derselbe (2) analysirte ferner Bodenproben aus der Stadt Tantah in Unterägypten, von welchen die eine a) aus dem Innern eines in neuerer Zeit gebauten, die andere b) aus den Ruinen eines längst verlassenem Hauses entnommen wurde.

Es ergaben sich in

	Org. Subst.	Thon, Sand u. s. w.	Lösliche Chlorüre	Schwefels. Kalk	Salpetersäure	Ammoniak	Stickstoff d. org. Subst.
a)	9,915	84,093	5,147	0,015	0,171	0,039	0,620
b)	4,308	89,605	4,520	0,129	0,949	0,365	0,124.

Während also der Gesamtstickstoffgehalt beider fast gleich groß ist (in a 0,696, in b 0,670), wurde bei der allmäligen Zersetzung der organischen Substanz im alten Boden, vielleicht unter Mitwirkung des in reichlicher Menge vorhandenen Eisenoxyds, fast der ganze Stickstoffgehalt derselben in salpeters. Ammoniak übergeführt. Die Quantität des letzteren Salzes beträgt in b) 1,406 pC., wozu noch 0,066 Ammoniak an eine andere Säure gebunden hinzukommen, in a) nur 0,184 pC., denen 0,047 salpeters. Natron beizufügen sind. Diese Thatsachen erklären, weshalb die Aegypter den unter dem Schutt alter Gebäude befindlichen Boden mit Eifer aufsuchen, um ihn als Dünger zu verwenden.

(1) Jahresber. f. 1869, 794. — (2) Compt. rend. LXVIII, 821; Instit. 1869, 105; Monit. scientif. XI, 451.

Dünger und  
Düngerwir-  
kung.

S. W. Johnson (1) glaubt, daß die Salpeterbildung im Boden keineswegs, wie Schönbein (2) annahm, durch directe Verbindung atmosphärischen Stickstoffs mit verdampfendem Wasser zu salpetrigs. Ammoniak und nachfolgende Oxydation dieses Salzes geschieht, sondern mit der Oxydation des freien Stickstoffs durch Ozon, welches bei der langsamen Verwesung organischer Substanz gebildet wird, beginnt. Ammoniak und die im Humus, dem Torf und der Steinkohle enthaltenen Stickstoffverbindungen sollen Reductionsproducte von den Oxyden des Stickstoffs sein, welche entweder der lebende Organismus oder die Materie todter Pflanzen und Thiere erzeugt. Mit Hülfe dieser Ansichten werden Versuche von Boussingault und Mulder interpretirt.

H. Marès (3) macht auf die bedeutenden Mengen Schwefel aufmerksam, welche durch das in Südfrankreich seit 1854 regelmässig wiederholte Schwefeln der Weinstöcke in den Boden gelangen. Nach Seinen Versuchen wird derselbe in diesem mit großer Leichtigkeit in Schwefelsäure übergeführt, welche selbst in kalkarmen Gegenden die Bildung von Gyps veranlaßt. Wenn Schwefelpulver bei trockenem Wetter auf der Oberfläche von Kalksteinstücken einige Zeit liegen bleibt, so entstehen weißse warzige Ausblühungen und Wasser zieht darauf aus dem Gestein schwefels. Kalk aus. Der Schwefel verschwindet in weniger wie sechs Wochen vollständig, wenn er genügend vertheilt wurde, ohne daß, selbst in stark gedüngtem Boden, Schwefelwasserstoffentwicklung zu beobachten wäre. Der Gyps dringt allmählig in die tieferen Schichten des Bodens ein, und vielleicht läßt sich aus seiner Umsetzung mit Kaliverbindungen die lebhafte Vegetation der geschwe-

(1) Sill. Am. J. [2] XLVII, 234. — (2) Jahresber. f. 1862, 96. — (3) Compt. rend. LXIX, 974; Instit. 1869, 353; J. pharm. [4] XI, 219; Monit. scientif. XI, 1142; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 658; Chem. News XX, 249.

felten Weinberge erklären. Er scheint ferner ein Schutzmittel gegen die Zerstörung der Weinstöcke durch die Traubenlaus zu sein.

E. Heiden (1) fand, daß sowohl Lösungen von schwefels. Magnesia, wie von Chlornatrium dem Boden mehr Bestandtheile entziehen, als eine gleiche Menge reinen Wassers zu thun vermag.

E. Peligot (2) wendet sich wegen der von Velter (3) behaupteten Nützlichkeit des Kochsalzes für die Vegetation gegen diesen. Er wirft ihm vor, daß seine Versuche in Zinkgefäßen angestellt wurden, welche zur Bildung von Zinkoxychlorür und damit zur Entstehung von Soda Veranlassung gaben. Er weist ferner durch Versuche nach, daß die Gegenwart von Kochsalz im Boden die Bildung von Salpeter beeinträchtigt und glaubt, daß ersteres nur dadurch günstig wirken könne, daß es den Boden feucht erhalte und die Lösung einzelner Nährstoffe erleichtere.

S. Cloëz (4) bestimmte die Zusammensetzung der in Wasser löslichen Bestandtheile der Asche einiger Pflanzen, welche theils an der Meeresküste, theils in Paris gezogen worden waren :

	a)	b)	c)	d)	e)
Kohlens. Kali . . . . .	22,9	60,36	—	—	41,4
Chlorkalium . . . . .	10,2	4,31	26,2	8,2	—
Schwefels. Kali . . . . .	47,8	24,30	20,1	78,0	19,2
Chlornatrium . . . . .	18,0	10,06	49,6	7,9	38,1
Schwefels. Kalk . . . . .	—	—	3,2	4,8	—
	98,9	99,03	99,1	98,9	98,7
Auf 1000 Th. Kali kommen Natron 200		96	960	89	400.

(1) Chem. Centr. 1869, 990 aus Landwirthsch. Versuchstationen 1869. — (2) Compt. rend. LXVIII, 502; Ann. chim. XVIII, 353; Instit. 1869, 65; Bull. soc. chim. [2] XI, 508; J. pharm. [4] X, 90; Monit. scientif. XI, 299; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 103. — (3) Jahresber. f. 1867, 929. — (4) Bull. soc. chim. [2] XII, 28; Chem. News XX, 83; J. pharm. [4] X, 334; im Ausz. Compt. rend. LXVIII, 511.

Pflanzen-  
salzstoffe.

a) und b) aus schw  
b) im Binnenland gewach  
tima, c) vom Seestrand,  
ritimum vom Meeresstran

Die löslichen Salze  
zens enthielten in Procer

Kieselsäure	18,0
Chlorkalium	29,4
Chlornatrium	2,8
Kali	82,8

Ueber das Verhältn  
Pflanzenaschen, vergliche  
sen in dem Boden, hat I

E. Peligot (2) hat  
durch die Pflanzen Versuc  
an der Meeresküste ge  
Theil ihres Kochsalzgeha  
mechanisch durch den W  
sich durch Waschen mit  
toffen, bei welchen die m  
ausgeschlossen ist, fand E  
von Natron. Er schließ  
durchaus kein Natron a  
halten, während dies be

Auch J. Pierre (3)  
stand geäußert.

Thélu (4) will durc  
sich der Ertrag der Kart  
gewöhnlichen steigern las

(1) Compt. rend. LXIX, 1  
895. — (2) Compt. rend. LXI.  
Monit. scientif. XII, 99; Instit  
1869, 747; Chem. Centr. 187  
pol. J. CXCVI, 63. — (3) C  
rend. LXVIII, 458; Instit. 18



fache Gewicht derjenigen anorganischen Substanzen, welche <sup>Pflanzen-  
nährstoffe.</sup> in der gewöhnlich geernteten Kartoffelmenge enthalten sind, in Form von Holzasche beigemengt wird. Ein entsprechender Zusatz von Stickstoffverbindungen soll die Ausbeute noch weiter vermehren und auf derselben Bodenfläche eine viermal grössere Aussaat, wie üblich, ermöglichen.

W. Knop, Dircks und Weigelt (1) berichten über die Bedeutung des Eisens, Chlors, Broms, Jods und Natrons als Pflanzennährstoffe. Nach Versuchen von Knop läßt sich bei den Pflanzen wohl die *Gelbsucht* (wobei Chlorophyll vorhanden ist, aber einen gelben Ton hat), aber nicht die *Bleichsucht* (Fehlen des Chlorophylls) durch Eisen heilen, und zwar ist hierbei das Eisen selbst das wirksame Princip. — Blutlaugensalz bedingte in geringerer Menge (0,1 Grm. in 1000 CC. Wasser) Ergrünen gelbstüchtiger Maispflanzen, dabei stand aber die Entwicklung still; 0,2 bis 0,3 Grm. Blutlaugensalz zeigten schädlichen Einfluß, indem bald die unteren, dann die oberen Blätter an den Spitzen vertrockneten und rostfarbig wurden. Im Wasser schied sich Berlinerblau ab. — Das Chlor ist aus der Reihe der für die Pflanze nothwendigen Nährstoffe auszuschließen, indem in völlig chlorfreien Lösungen Buchweizen und Mais sich ganz normal entwickelten und Samen bildeten, ja selbst Strandhafer gut gedieh. Nach Dircks wirken von den Verbindungen des Chlors, Broms und Jods mit Kalium die Chlorverbindungen, als die unveränderlichsten, unschädlich, die Bromverbindungen unschädlich bis schädlich, die Jodverbindungen, ihrer leichten Zersetzbarkeit halber, schädlich auf die Vegetation der Landpflanze. Die Pflanzen nehmen die Brom- und Jodverbindungen in verhältnißmäßig ansehnlichen Mengen auf. — Bei Versuchen über die Vegetation des Strandhafers

(1) Chem. Centr. 1869, 177, 193.

*Psamma arenaria* (Psamma arenaria) in kalichlor-, jod- und bromhaltigen Lösungen von C. Weigel am Besten in der natron-, haltigen Lösung verlief. Lösung gezogenen Exemtronsalze zugleich erhalten

Die Analyse des entz  
Psamma arenaria ergab :

Kieselsäure	0,0393
Schwefel	0,3510
Phosphorsäure	1,4784
Chlor	0,1540
Kalk	0,1294
Magnesia	0,2234
Kali	0,6459
Natron	0,0236

Nach F. Nobbe (1)  
menden lufttrockenen Frü  
aus Bodencultur überlegen  
sereultur producirtten Frü  
senen fällt zu Gunsten de  
schnitta- als im Maximalen  
sen zeigt sich Steigerung

A. Beyer (2) fand,  
der Erbse wie des Hafe  
ihm hierbei also eine best

Nach Versuchen von  
pilz (*Saccharomyces cerev*  
nährung außer Wasser,  
salze mit Sicherheit des p  
Wahrscheinlichkeit eines l

(1) Chem. Centr. 1869, 81

(2) Aus Landwirthschaftl. Ver  
1869, 965.

Proceß der Gährung in einer innigeren Beziehung zu dem <sup>Pflanzen-</sup>ersteren Salze, insofern gewisse Gährungsintensitäten <sup>nährstoffe.</sup> erreicht werden können bei Ausschluss von Magnesiasalzen, was umgekehrt nicht der Fall ist. In Flüssigkeiten, die außer Zucker und Wasser nur saures phosphors. Kali und phosphors. Ammoniakmagnesia enthalten, gelingt es, ziemlich intensive Gährungen von langer Dauer bei anscheinend normaler Entwicklung der Hefenpilze einzuleiten, ohne daß bisher in solchen Gemischen eine Gährung, die mit Sicherheit auf beliebig große Mengen von Flüssigkeit übertragen werden kann, beobachtet wurde. Diefß letztere gelang dagegen in Gemischen, die außer Zucker und Wasser salpeters. Ammoniak, phosphors. Kali, schwefels. Magnesia und phosphors. Kalk enthielten, wodurch sich jedoch nicht entscheiden läßt, ob dieser Erfolg der Anwesenheit von Schwefelsäure und Kalk, oder nur der günstigen chemischen Form der Mischung zuzuschreiben ist. Calcium und Schwefel sind entweder entbehrliche Bestandtheile des Hefenpilzes, oder es kommt denselben doch nur eine sehr untergeordnete Function bei der Ernährung zu. Das Protoplasma der Hefenzellen muß unter Umständen so außerordentlich arm an Schwefelverbindungen sein und kann gleichwohl seine Functionen der Zelltheilung so vollkommen vollziehen, daß der Satz, das Protoplasma jugendlicher Neubildungen sei stets eiweißreich, wenigstens so lange man unter Eiweißkörpern schwefelhaltige Körper versteht, jedenfalls aufgegeben werden muß.

J. Schröder (1) untersuchte die bei der Keimung <sup>Pflanzenent-</sup>der Schminkbohne eintretenden Aenderungen in der Ver- <sup>wicklung.</sup>theilung des Stickstoffs und der Mineralbestandtheile. Er fand, daß der erstere allmählig aus den Kotyledonen in die Keimpflanzen übergeht, und zwar vorzugsweise in den

(1) Chem Centr. 1869, 956 aus Landwirthsch. Versuchstationen 1868.

Pflanzenent-  
wicklung.

oberen Theil, weniger in die W  
bleibt fast  $\frac{2}{3}$  in den Kotyledone  
nicht unbedeutender Verlust, über  
rathes, stattfindet. Von allem vo  
und der Magnesia wandern  $\frac{2}{3}$  in  
Phosphorsäure fast  $\frac{3}{4}$ . Nach bee  
sich die Summe der Aschenbestandt  
auf die Kotyledonen kommen 11,  
5,02, auf das erste Stengelglied 4  
blätter und Stiele 5,68, auf das z  
glied 5,08. Es stellt sich also das  
gehaltes der Kotyledonen zu den  
wie 1 : 2.

J. J. Pierre (1) schließt aus  
der Beobachtungen, daß die Au  
aus dem Boden beim Getreide u  
aufhört. Seine Analysen ergaben  
hen die Quantität der unorganisch  
Ganzen, noch im Bezug auf ein  
hebliche Aenderung erfährt. Die r  
dagegen kurz vor dem Abblüthei  
scheinlich während der Reife nur  
tung und Ablagerung des absorbiert  
Mitwirkung des Düngers und des  
selbe Resultat wurde bei Versuche  
halten. Der Dünger scheint dem  
zum Beginn der Samenbildung au  
Pflanzen einzuwirken, obwohl die  
Wachsthum noch nicht vollendet h  
rath an unorganischer bereits aufg  
Umstand spricht jedoch für eine  
rung von Kohlenstoff durch die E  
fungszeit, da eine Lösung von K

(1) Compt. rend. LXVIII, 1526.

körpern den Wurzeln gleichzeitig Mineralsubstanzen zu-  
führen müßte. Pflanzenent-  
wicklung.

E. Prillieux (1) glaubt, den bisherigen Versuchen über das Kohlensäurezersetzungsvermögen der Pflanzen in verschiedenfarbigem Licht könne der Vorwurf gemacht werden, daß die beobachteten Differenzen von der ungleichen Intensität des angewendeten Lichtes herrühren. Er veranstaltete deshalb eine Reihe von Experimenten, bei welchen die Concentration von gefärbten Lösungen, durch welche das angewendete Licht hindurchging, so lange geändert wurde, bis die beiden Schatten eines von zweierlei Licht beleuchteten Stabes gleich dunkel waren. Es zeigte sich, daß in kohlensäurehaltiges Wasser getauchte Zweige von *Potamogeton perfoliatus* und *Elodea canadensis* unter diesen Umständen in grünem Licht eben so viel Sauerstoffblasen in der Minute ausgaben, wie in rothem, und in blauem Licht eben so viel, wie in gelbem. Die für letzteres vielfach gefundene grössere Produktionskraft rührt also von der den Strahlen mittlerer Brechbarkeit eigenthümlichen grösseren Lichtintensität her.

Derselbe (2) bestätigt ferner die von Guillemin, Sachs und Famintzin gefundene Thatsache, daß im Dunkeln gewachsene (etiolirte) Pflanzen im Schatten, also in schwachem Licht, schneller grün werden, wie im directen Sonnenlicht, obwohl eine Verminderung der Lichtintensität die reducirende Wirkung, welche einmal gebildetes Chlorophyll auf Kohlensäure ausübt, entsprechend verlangsamt.

Ph. van Tieghem (3) beobachtete die letzterwähnte Abhängigkeit auch bei Anwendung des Lichtes einer Kerze oder Oellampe; die Entwicklung von Sauerstoff steigerte sich beim Näherbringen der Lichtquelle an einen in Wasser

(1) Compt. rend. LXIX, 294; Chem. News XX, 108. — (2) Compt. rend. LXIX, 1023; Monit. scientif. XI, 1146; Bull. soc. chim. [2] XIII, 876; J. pharm. [4] XI, 123. — (3) Compt. rend. LXIX, 482.

Pflanzenent-  
wicklung.

befindlichen Zweig von *Ceratophyllum demersum*, und es wurde das Maximum von Gasblasen erhalten, wenn das Licht die Endknospe mit den diese dicht umstehenden Blättern traf. Fast nur die jungen Blätter scheinen bei der Zersetzung betheiligt zu sein, da ein Verdecken oder Abschneiden der älteren die letztere wenig verringerte.

Derselbe (1) fand ferner, daß in kohlensäurereichem Wasser die Gasentwicklung, welche von eingetauchten Pflanzen ausgeht, lebhafter ist, wie in armem. Schwimmende Blätter, deren Oberseite von Wasser nicht benetzt wird, expiriren jedoch alles Gas durch diese hindurch. Die Entwicklung findet auch im Dunkeln statt und das hier austretende Gas ist reine Kohlensäure; nicht bloß lebende, auch mit Alkohol, Chloroform oder Aether getödtete Blätter zeigen dieselbe Erscheinung, welche also nur auf Diffusion beruht. Im Licht entweicht jedoch aus den Schnittflächen lebender Wasserpflanzen, wenn diese in mit dem fünffachen Volumen Kohlensäure unter Druck gesättigtes Wasser gebracht werden, ein Gemenge von Sauerstoff und Kohlensäure, aber mit dem Eintritt der Dunkelheit hört die Bildung von Sauerstoff plötzlich auf.

P. P. Dehérain (2) erkannte bei Seinen Versuchen über die Verdampfung von Wasser durch Pflanzen im Licht (3), daß die älteren Blätter am unteren Theil eines Stammes viel weniger Wasser ausgeben, wie die jüngeren, an der Spitze desselben befindlichen. Um nun zu prüfen, welchen Einfluß die ungleiche Verdunstung auf die Wanderung der löslichen Bestandtheile in den Pflanzen habe, tauchte Derselbe zwei durch Glasröhren gezogene Dochte, von welchen der eine oben ausgebreitet und mit Kupfervitriol imprägnirt, der andere mit einer Glaskappe bedeckt und mit einigen Tropfen Ferrocyankalium versehen war,

(1) Compt. rend. LXIX, 531. — (2) Compt. rend. LXIX, 1869; Monit. scientif. XII, 102. — (3) Jahresber. f. 1869, 164.

in Wasser. Nach wenigen Tagen wurde das kupfersalz-<sup>Pflanzenent-  
wicklung.</sup>haltige Dochtende durch Bildung von Ferrocyan-  
kupfer braun gefärbt, und Dehérain schließt, daß auf analoge  
Weise, besonders bei trockenem Wetter, die löslichen Ei-  
weißkörper, Zucker und phosphors. Salze aus den älteren  
Blättern in die jüngeren übergehen. Die Anhäufung von  
Stärke und Kleber im Samen muß aber Seiner Ansicht  
nach durch die Unlöslichkeit dieser Substanzen erklärt  
werden, da sie dem Vorgange ähnlich ist, welcher statt-  
findet, wenn eine poröse Thonzelle in Kupfervitriollösung  
taucht und die in das Innere derselben diffundirte Salz-  
menge durch zeitweiliges Eingießen von Barytwasser in un-  
lösliche Verbindungen übergeführt wird. Bei einem der-  
artigen Versuch dringen immer neue Salztheile in die Zelle,  
während reines Wasser austritt; in diesem Falle geht also  
die Bewegung ohne Mithülfe der Verdunstung vor sich  
und macht das Nachreifen von Samen in Pflanzen, welche  
von ihrer Wurzel getrennt wurden, begreiflich.

G. Lechartier und F. Bellamy (1) suchten die  
Beobachtungen von Cahours (2) über das Athmen der  
Früchte und ihre Veränderung beim Liegen zu vervoll-  
ständigen. Sie fanden, daß bei Aepfeln, Citronen, Kir-  
schen und Stachelbeeren Anfangs eine gleichmäßige Kohlen-  
säureentwicklung erfolgt, welche allmähig schwächer wird  
und zu einer gewissen, von der äußeren Temperatur un-  
abhängigen Zeit ganz aufhört. Bald nachher beginnt die-  
selbe jedoch von neuem und wird dann lebhafter, wie vor-  
her. Die Bildung der Kohlensäure scheint vom Licht nicht  
beeinflusst zu werden, wohl aber tritt durch Steigerung  
der Temperatur eine erhebliche Beschleunigung ein. Sie  
ist die Folge einer bei Abschließung der Luft in den  
Früchten vor sich gehenden Alkohol- und Essiggährung.

(1) Compt. rend. LXIX, 856, 466; Monit. scientif. XI, 833; Chem.  
News XX, 82, 129. — (2) Jahresber. f. 1864, 596.

**Quantitative, mit Äpfeln ausgeführte**  
 nachstehende Resultate :

	Versuchs- dauer	Gewicht d. Äpfel Grm.	Gewichts- verlust Grm.	Verlust an Zucker Grm.	En- wickelung
1)	184 Tage	348,8	14,3	26,0	
2)	157 "	353,6	7,6	6,0	
3)	234 "	531,5	22,5	36,4	
4)	150 "	407,8	31,8	45,6	
5)	124 "	338,9	3,9	5,4	
6)	184 "	341,0	4,0	—	

Die Bestimmung von Alkohol und in dem Destillat, welches der wässerig riechenen Früchte lieferte. Sie ist natürlich wie die Messung der Kohlensäure, zum und Aetherdämpfe mit fortgeführt hal koholbildung lässt sich schon vor dem standes in der Kohlensäureentwicklung (auch 5) und 6)]; doch gelingt es erst beginn derselben Hefezellen vollständig Sprossung begriffen im Innern der . Mit der Zersetzung des Zuckers tritt des Gewichts vom Trockenrückstand selbe im Januar 19,2 pC. betrug, blieb pC. Diese Veränderung ist in freier . da nach und nach Wasser verdunstet ließen im Juli 12,5 pC. Rückstand. A Luft Gasdiffusion statt, wie der Sauer luftverdünnten Raum aus den Früchten zeigte. Wahrscheinlich hängt hiermit : den an freier Luft aufgehobenen Äpfel zu finden waren.



F. Stohmann (1) analysirte die bei der Gewinnung des Palmkernöls aus den Nüssen von *Elais guinensis* erhaltenen Rückstände. Bei Anwendung von hydraulischen Pressen resultiren die Palmkuchen a) (ältere Analyse), bei der Ausziehung des Oels mittelst Schwefelkohlenstoff (in den Fabriken von J. F. Heyl und Comp.), das Palmnussmehl b) :

	a)	b)
Wasser . . . . .	10,0	8,55
Eiweiß . . . . .	15,1	19,56
Fett . . . . .	15,9	1,19
Stickstofffreie Nährstoffe .	41,0	47,73
Holzfaser . . . . .	} 18,0	20,04
Asche . . . . .		2,93
	100,0	100,00.

Beide haben schnell eine weite Verbreitung als Futtermittel gefunden, das letztere dürfte aber besonders für Jungvieh und Schweine wegen seines größeren Stickstoffgehaltes den Vorzug vor dem ersteren verdienen.

Barthe (2) benutzt unter Mühlsteinen zerschrotene Maisspindeln als Futter für Pferde, Rindvieh und Schweine. Diese enthalten nach Untersuchungen von Tombari und Barral zwischen 4 und 7 pC. stickstoffhaltiger Substanz und 10 bis 15 pC. Stärkemehl, besitzen also  $\frac{1}{3}$  des Nährungsvermögens vom Hafer und die Hälfte von dem des Heus.

E. Reichardt (3) fand in einer Bouillontafelmasse aus Rußland 21,7 pC. Wasser (bei 180° entweichend, während bei 110° die Gewichtsabnahme nur 15,13 pC. betrug), 0,22 pC. Fett, 10,57 pC. Stickstoff, 38,09 pC. in Alkohol Lösliches und 4,75 pC. Asche. Letztere enthielt in 100 Th.

(1) Dingl. pol. J. CXCH, 429 aus Ann. d. Landwirtschaft; Chem. News XX, 58. — (2) Monit. scientif. XI, 508. — (3) Dingl. pol. J. CXCH, 811; Chem. News XX, 191.

29,04 Cl, 11,02 SO<sub>3</sub>,  
und 3,51 CaO. Dem (in Abzug gebracht wer

Fleisch-  
extract.

Derselbe (1) unter-  
thal in Montevideo un-  
sich dasselbe dem Li-  
völlig gleich verhält. I-  
steren reicher an Phosp-  
des letzteren.

Enders (2) fand  
extract a), dessen Verl-  
australischem b), welch  
herrührt :

Wasser . . . . .

Asche . . . . .

In Weingeist von 80 pC.

Er macht auf die  
von den von W. A. J.  
und erwähnt, daß das  
sande Präparat besonde-  
den Partien eine beträc-  
geringe Spur Kupfer ei-

Hämatin.

Tabourin und Le-  
fahrungsweisen an, aus-  
im Großen zu gewinn-  
Zusatz von basisch-s-  
schwefels. Natron oder  
Blut dessen Gerinnung  
getrocknet und als fein-  
licher Ammoniaklösun-  
wird filtrirt und das Fil-

(1) Dingl. pol. J. CXCV  
215. — (2) Monit. scientif.

mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, oder in einem Destillirapparat zur Trockne verdampft. In beiden Fällen ist der Niederschlag mit reinem Wasser, Alkohol und Aether zu waschen. Nach dem zweiten Verfahren wird der frische Blutkuchen in dünne Schnitten zertheilt in Alkohol gebracht nach Verlauf von 8 Tagen herausgenommen und getrocknet gepulvert und mit alkoholischer Ammoniaklösung behandelt. Das ungelöst bleibende Globulin kann als Nahrungsmittel dienen (ebenso der getrocknete Blutkuchen als Zusatz zu Brod oder Schiffszwieback). Weit werthvoller soll jedoch das abgeschiedene Hämatin sein, da es sich als Färbungsmittel der verschiedensten Conditorenwaren und Backwerke anwenden läßt.

C. Dollfus-Galline (1) beschreibt die Fabrikation des Blut-Albumins, so weit diese die Behandlung des frischen Blutes und die Gewinnung von farblosem Serum betrifft.

A. J. d'Andiran-Köchlin (2) liefs sich ein Verfahren patentiren, Eidotter nach Entfernung des Embryos durch Zusatz von 3 bis 5 pC. Kochsalz und 0,1 pC. arseniger Säure haltbar zu machen.

Werner (3) in Breslau fand in condensirter Milch von der deutsch-schweizerischen Milchextract-Gesellschaft in Kempten 20,81 Wasser, 13,14 Butter, 17,93 Milchzucker 2,14 leichtlösliche Salze, 12,21 Casein, 7,93 Albumin, 1,73 unlösliche Salze und 24,11 Rohrzucker in 100 Th.

E. H. von Baumhauer (4) ermittelte durch vergleichende Versuche, daß es für die Abscheidung der Butter aus Milch gleichgültig ist, ob letztere neutral oder sauer reagirt. Selbst durch Zusatz von kohlens. Kali alkalisch

(1) Dingl. pol. J. CXCIH, 245 aus Bull. soc. indust. de Mulhouse XXXIX, 214; Bull. soc. chim. [2] XII, 500; Chem. News XX, 274. — (2) Monit. scientif. XI, 599; Dingl. pol. J. CXCIH, 262. — (3) N. Rep Pharm. XVIII, 47 aus Württemb. Gewerbeblatt 1868, 355; N. Jahrb Pharm. XXXI, 117. — (4) An den 8. 972 dieses Jahresber. angegebenen Orten.

~~Milch~~ gemachte Milch setzte beim Schütteln ihr leicht ab als mit Milchsäure angesäuerte daher das Vorhandensein der bisher angebräunten Hülle der Milchkügelchen, und Buttern ausschließlich das Verschmelzen Bewegung aneinander stoßenden Fettkügelchen Veranlassung veranlasse. Eine Bestätigung liegt in der Beobachtung, daß sich nur 22° gute und schöne Butter erhalten läßt.

F. Knapp (1) gelangte durch Vermulsionen, welche nach genügender Schütteln Talgklumpen entstehen ließen Theorie des Butterns.

~~Glycerin~~ H. Schweickert (2) giebt eine T Gew. und des Wassergehalts wässriger (welche mit Hülfe der von Ihm corrigirt Vogel's (3) berechnet wurde.

Weidenbusch und Comp. (4) in B reines Glycerin als Versteifungsmittel fertig v und zwar in je nach der Qualität der l 1 und 3 Volumprocente betragenden Meng verbesserungsart wird seit einiger Zeit v det und nach dem Entdecker des Glyc genannt.

Th. Koller (5) benutzt Glycerin a mittel anatomischer Präparate an Stelle v findet einen Vorzug desselben besonders nicht verdunstet, also keine mühsam her

(1) Dingl. pol. J. CXCH, 491; CXCV, (2) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 512 aus Pharm. C Chem. Centr. 1870, 224; Bull. soc. chim. [2] XIII, anal. Chem. VI, 476. — (4) Dingl. pol. J. CXCHII, Circular obiger Fabrikanten durch R. Wagner, Jah 1868, 523. — (5) N. Jahrb. Pharm. XXXI, 204; I 521; J. pharm. [4] XII, 294; Chem. News XX, 1

schlüsse, sondern nur ein Ueberdecken mit Pergament-<sup>Glycerin.</sup> papier nothwendig macht.

E. Kunath (1) reinigt Glycerin, welches zur Füllung von Gasuhren gedient hat, dadurch, daß Er dasselbe mehrere Wochen mit dem zehnten Theil seines Gewichts Gußeisenspänen in Berührung läßt. Die aufgenommenen Theerbestandtheile, Schwefelammonium u. s. w. werden niedergeschlagen und man hat nach dem Absitzen derselben die vollkommen hell gewordene Flüssigkeit nur abzuheben und bis auf 18° Bé. abzdampfen. Durch mehrjähriges Verweilen in den Gaszählern wird die Concentration des Glycerins in Folge der Absorption von Wasserdampf auf 14 bis 15° Bé. herabgedrückt, und in dieser Verdünnung erstarrt dasselbe schon bei -14°, muß also für den weiteren Gebrauch entwässert werden.

Weifs (2) befeuchtet das Getreide vor dem Mahlen <sup>Getreide-</sup> mit einer Lösung von 1 Th. Aetznatron in 20 Th. Wasser. <sup>schälung.</sup> Hierdurch quillt die holzige Samenhülle (das Perisperm) auf und läßt sich durch die Reibung in den Getreidereinigern oder besonderen Bürstenapparaten leicht entfernen. Sie beträgt beim Weizen nur 2 pC. des ganzen Gewichts und kann als Zusatz zur Papiermasse verwendet werden. Das geschälte Getreide liefert etwa 10 pC. Mehl mehr, als ungeschältes, da keine Kleie beim Mahlen abgesondert wird und zeichnet sich durch groÙe Nahrhaftigkeit aus, da sein ganzer Klebergehalt in das Mehl übergeht.

J. Holmblad fand nach einer Mittheilung von C. M. <sup>Malzextract.</sup> Söndén (3) in Malzextract :

(1) Dingl. pol. J. CXCIII, 439 aus Dresdener Gewerbevereins-Zeitung 1868, Nr. 6; Chem. News XX, 216. — (2) Monit. scientif. XI, 342; XII, 23. — (3) N. Jahrb. Pharm. XXXI, 333 aus Upsala Läkareförenings Förhandlingar 1868, 534.

Maisextract.	a) von Hoff in Berlin	b) von in Kope
Extract	6,731	12,
Zusatz ( $\text{KOCO}_2$ )	0,419	1,
Alkohol	2,537	1,
Ungelöste Stoffe	—	.
Wasser	90,313	84,
	100,000	100,

Ein später von Benzon dargestelltes Präparat schwach sauer reagirte, enthielt nur in dem Trockenrückstand 29,8 pC. Asche. Nach einem von Almén angegebenen Verfahren wird sehr fein gestoßenes oder gemahlenes Mais sechs- bis siebenfachen Gewicht kalten Wassers 8 Stunden lang auf 60 bis 70° erwärmt, zum Sieden erhitzt, filtrirt und eingedunstet, bis es beträgt 50 pC. des angewendeten Mais. Auf diese Weise gewonnenes Präparat bestand aus 73,85 pC. Rückstand mit 38,2 pC. Asche.

**Stärke.** Jonas-Laurent (1) weicht zur Fabrikation 10 Centner Reis in eine 50 Liter Wasser mit 15 Pfund Aetznatron-Lösung, welche auf 60° erhitzt wird, 24 Stunden lang. Ferner darauf die Lösung und ersetzt durch 50° warme von 500 Liter Wasser. Auch diese wird nach 24 Stunden mit der ersten vereinigt und zur Gewinnung der Stärke Zugabe einer Säure neutralisirt. Stärke aus den so behandelten Reis unterscheidet sich von der gewöhnlichen Weise und es sollen die Vorthelle zeigen: 1) kürzere Arbeitszeit, 2) beutefähiger und 3) besseres Product, als bei der gewöhnlichen Methode. Andere stärkehaltige Substanzen werden ebenfalls so behandelt.

(1) Monit. scientif. XI, 69.

derungen des angegebenen Verfahrens sowohl in Bezug auf die Dauer, wie auf die einzuhaltende Temperatur und die Menge des anzuwendenden Natrons.

P. J. Maier (1) macht Angaben über Abstammung,<sup>Sago.</sup> Gewinnung und Eigenschaften verschiedener auf den Molukken bereiteter Sagoarten. Seinen Analysen nach enthält im lufttrockenen Zustande :

	a) weißes Sagomehl	b) rothes Sagomehl	c) blaues Sagomehl
Wasser . . . . .	16,1440	18,834	18,472
Proteinverbindungen . . . . .	3,7497	2,574	2,451
Kohlenhydrate, Pflanzenfette u. s. w.	79,8888	78,065	78,157
Asche . . . . .	0,2230	0,527	0,940
	100,0000	100,000	100,000.

F. Margueritte (2) gründet auf die Resultate von<sup>Zucker.</sup> Melasseuntersuchungen, welche von Ihm im Verein mit Fischman und Mendès ausgeführt wurden, ein neues Verfahren der Zuckerfabrikation. Durch Behandlung der Melasse mit schwefelsäurehaltigem Alkohol wurde ein Niederschlag erhalten, welcher aus Zucker, Metapectin, Parapectin, Apoglucinsäure und schwefels. Kali, Natron und Kalk bestand, so wie eine Lösung, in welcher sich Metapectinsäure, Parapectinsäure, Milchsäure, Aepfelsäure, Mannit, Assamar und Farbstoffe fanden. Paulet hat schon 1837 die Verwendung angesäuerten Alkohols zur Entfärbung und Reinigung von Rohzucker versucht, aber ohne Erfolg. Wenn man jedoch 1 Kil. kalter Melasse von 47° Bé. mit 1 Liter Alkohol von 85° schüttelt, der mit 5 pC. Schwefelsäurehydrat versetzt ist, so scheiden sich nur die schwefels. Salze und andere unlösliche Substanzen ab; aller Zucker bleibt in Lösung und wird erst nach der

(1) N. Jahrb. Pharm. XXXI, 229 aus Nieuw Tydschr. v. d. Pharm. in Nederland. — (2) Compt. rend. LXVIII, 428; Monit. scientif. XI, 296, 544, 646; Instit. 1869, 57; Bull. soc. chim. [2] XI, 515; J. pharm. [4] IX, 841; Dingl. pol. J. CXCH, 153; Chem. Centr. 1870, 29; Chem. News XIX, 197.

**Zucker.** Filtration durch Zusatz von 1 Liter Alk wenn die übersättigte Flüssigkeit mit in Berührung kommt. 500 Grm. Zu bei einem Versuch um 350 Grm. an G den also, da 50 pC. in der Melasse e des vorhandenen abgeschieden. In dem dem Auswaschen mit seinem gleiche von 95° 99,5 pC. krystallisirbarer Zu Spuren von Traubenzucker und 0,05 p Durch Zusatz von 0,006 Th. Chlorc baryum zur alkoholischen Lösung lie frei von „schwefelsauren und Chlorver Versuche im Großen ergaben eine um 2 Ausbeute, wie das gewöhnliche Verfah die Anwendung von Thierkohle fast v werden.

Margueritte weist in einer spät hin, daß die Abscheidung des Zuckeri koholzusatz übersättigten Lösung nic derselben in geschlossenen Gefäßen c bewerkstelligt werden kann, sondern a higen Stehen über kleinen Zuckerkryst

Dubrunfaut (2) erklärt die indus dieses Verfahrens für vollkommen un

V. de Luynes (3) veröffentlicht Beschreibung der Apparate für Dubru Methode zur Reinigung der Melassen u

J. J. Pohl (5) beobachtete das Ve rübensaft bei längerer Aufbewahrung Gefäße. Derselbe wurde bei einer m von 22°,5 in wenigen Tagen so schleir

(1) Compt. rend. LXVIII, 1110. — (2) Mo  
(3) Dingl. pol. J. CXIV, 60 aus Bull. soc. d'e  
— (4) Jahresber. f. 1855, 890; f. 1867, 938; f.  
pol. J. CXCI, 409; Chem. Centr. 1869, 527.



ziemlich dicken Kleister glich. Nach 14 Tagen zeigte sich <sup>Zucker</sup> neben dem normalen ein schwach säuerlicher Geruch, 100 CC. neutralisirten 7,36 CC. Normalkalilösung und die Untersuchung erwies, daß die saure Reaction vorzugsweise von Milchsäure, aber auch von Spuren Essigsäure herrührt. Unter dem Mikroskop ließen sich zahlreiche Leptothrixketten erkennen. Nach 26 Tagen wurde eine Portion polarisirt, nachdem durch Zusatz von 0,25 Volum Gerbsäurelösung die gelatinöse Beschaffenheit zerstört und mit Hülfe von Bleiessig und Alaun vollständige Klärung bewerkstelligt war. Es ergab sich ein Gehalt von 9,92 pC. Rohrzucker, während im frischen Saft 11,7 pC. vorhanden waren. Erst am 49. Tage trat Alkoholgährung ein, die Flüssigkeit blieb dickflüssig, verlor aber gänzlich ihre gelatinöse Beschaffenheit.

Pohl (1) giebt ferner ein Verfahren zur Ermittlung des Kalkzusatzes für die Scheidesäfte an, welches auf einfacher Titrirung der letzteren mit gesättigtem Kalkwasser (Zusatz bis zum Eintritt der alkalischen Reaction) und Berechnung der verbrauchten Kalkmenge beruht. Er fügt eine Tabelle bei, welche mit Hülfe der von 10 CC. verlangten Anzahl CC. Kalkwasser anzeigt, wie viel Kalk auf je 1 Eimer oder 100 Liter Scheidesaft abzuwiegen ist.

E. Feltz (2) hat ausgedehnte Versuche über die Wirkungen der Scheidung und der Saturation angestellt. Er macht darauf aufmerksam, daß die Saturation das Ausfallen von Kalkverbindungen veranlaßt, welche in den Zuckerflüssigkeiten vollkommen löslich sind und dadurch das Zurückbleiben eines Kalküberschusses, der kaum mehr als halb so groß wie der bei der Scheidung verbleibende ist, bewirkt. Durch längere Zeit fortgesetzte Behandlung

(1) Dingl. pol. J. CXCI, 68; Chem. Centr. 1869, 608; Monit. scientif. XII, 90 — (2) Dingl. pol. J. CXCI, 510 aus Les Mondes XX, 674; XXI, 21, 80.

**Zucker.** mit Kohlensäure lösen sich jedoch die gefällten Verunreinigungen des Saftes wieder auf. Mit wachsendem Gehalt der Lösungen an Kalk und Zucker können immer erheblicher werdende Mengen von Kohlensäure eingeleitet werden, ohne daß ein Niederschlag entsteht; unter nicht angegebenen Umständen bewirkt die Kohlensäure aber die Bildung einer unlöslichen Verbindung von Kalk und Zucker. Feltz setzt daher zum Saft nur die zu einer gewöhnlichen Scheidung erforderliche Kalkmenge (nach jeweiligen Versuchen zwischen 0,9 und 1 pC.) in der Kälte hinzu, erwärmt auf 60 bis 65° und beginnt bei 60° mit Einführung der Kohlensäure. Während dieser wird bis 85° erhitzt, bis der Niederschlag sich gut abgesetzt hat, dann filtrirt und endlich vollkommen saturirt.

A. Renard (1) verfolgte den Stickstoffgehalt des Zuckerrübensaftes während der verschiedenen Processe der Zuckerfabrikation. Er fand an Stickstoff in 100 Th. Substanz :

		von Rüben	Preßlingen	Saft	Saft der 1. Saturation		
in den Eiweißkörpern		0,1492	0,2768	0,0864	0,0554		
in den Ammoniaksalzen		0,0116	0,0104	0,0159	0,0094		
1. Schlamm		Saft d. 2. Saturation	2. Schlamm	Filtrirtem Dünnsaft	Unfiltrirtem Dicksaft		
in d. Eiweißkörpern	0,3611	0,0498	0,1956	0,0637	0,3309		
in d. Ammoniaksalzen	0,0030	0,0100	0,0048	0,0079	0,0113		
Filtrirtem Dicksaft		1. Füllmasse	1. Zucker	1. Syrup	2. Füllmasse	2. Zucker	2. Syrup
in d. Eiweißkörpern	0,2795	0,6498	0	0,9948	1,1006	0,1377	1,2640
in d. Ammoniaksalz.	0,0211	0,0086	0	0,0112	0,0145	0,0006	0,0180

Aus diesen Resultaten wurden die Stickstoffmengen in allen Producten der Fabrikation bezogen auf 100 Th. Rüben berechnet und hierdurch ergab sich, daß folgende Quantitäten in Form von Ammoniak entweichen :

(1) Compt. rend. LXVIII, 1333; Ann. chim. [4] XIX, 158; Monit. scientif. XI, 624; J. pharm. [4] X, 354; J. pr. Chem. CVII, 427; Dingl. pol. J. CXCIII, 243; Chem. Centr. 1870, 29.

	Bei der 1. Saturation	2. Satu- ration	Ver- dampfung	Zucker.
aus den Eiweiskörpern	0,0181	0,0050	0,0112	
aus den Ammoniaksalzen	0,0068	0	0,0062	
	Fertigkochen des 1. Products	des 2. Products	Summe	
aus den Eiweiskörpern	0,0018	0,0016	0,0377	
aus den Ammoniaksalzen	0,0032	0	0,0162.	

Von der Knochenkohle wird absorbirt :

	Bei der Dünnsaftfiltration	Dicksaftfiltration
in den Eiweiskörpern	0	0,0100
in den Ammoniaksalzen	0,0022	0

In den Schlamm gehen über :

	Bei der 1. Saturation	2. Saturation
in den Eiweiskörpern	0,0144	0,0009
in den Ammoniaksalzen	0,0001	0

Im 2. Product bleiben in den Eiweiskörpern 0,0013 pC.; der Syrup vom 2. Product enthält in den Eiweiskörpern 0,0505, in den Ammoniaksalzen 0,0002 pC. Stickstoff.

1 Liter Saft giebt bei der Verarbeitung 0,539 Grm. Stickstoff als Ammoniak ab, welches bisher verloren geht, obwohl ihm 2,193 Grm. schwefels. Ammoniak entsprechen.

V. Wallace (1) beschreibt in ausführlicher Weise die in den englischen Fabriken gebräuchlichen Methoden der Zuckerraffinerie.

Weinzierl (2) führt die Differenzen, welche sich oft zwischen den Resultaten der Untersuchung ein und desselben Zuckers durch verschiedene Chemiker zeigen, auf die Verpackung der einzelnen Proben zurück. Er weist nach, daß letztere nur in Flaschen mit eingeschliffenen Stopfen längere Zeit unverändert bleiben, während sie in Weißblechbüchsen und Pappschachteln verschiedener Art in wenigen Tagen Aenderungen ihres Wassergehalts erleiden.

(1) Chem. Soc. J. [2] VII, 100; Chem. News XIX, 78; Monit. scientif. XI, 386. — (2) Chem News XX, 228 aus Rev. hebdom. de chim. October 1869.

**Zucker.** E. S. Maumené (1) legt dar, daß durch die Klärung zuckerhaltiger Flüssigkeiten mit Hülfe von basisch-essigs. Blei die Bestimmungen des Zuckers auf optischem Wege fehlerhaft werden, wenn man das Volumen des gebildeten Niederschlags nicht berücksichtigt.

Dubrunfaut (2) hat mit großer Sorgfalt eine neue Bestimmung des Rotationsäquivalents vom Rohrzucker ausgeführt. Während das ursprünglich von Clerget (3) angegebene Gewicht Zucker, welches einer Quarzplatte von 1 Millimeter Dicke gleichwerthig ist (16,471 Grm.), bald als zu groß erkannt wurde, blieb der von Soleil und Duboscq (4) gefundene Werth (16,350 Grm.) seitdem in allgemeinem Gebrauch (5). Dubrunfaut weist nun nach, daß auch diese Zahl noch zu groß ist. Er kommt durch Seine Versuche zu einem Gewicht von 15,976 Grm. und schlägt vor, an dessen Stelle 16 Grm. in die Praxis einzuführen.

**Melassen-  
salze.**

G. Tissandier (6) hat eine Reihe von Salzen, welche nach der Verarbeitung von Rübenzuckersyrup auf Alkohol aus der verkohlten Schlempe erhalten werden, analysirt und die Methoden zur Untersuchung und Darstellung derselben besprochen. Er (7) beschrieb ferner die Analyse der Knochenkohle und ein Verfahren, das Entfärbungsvermögen zweier Proben zu vergleichen. Letzteres beruht auf der wiederholten Filtration von Caramellösung durch gleiche Gewichte beider, bis keine Farbendifferenz zwischen der ursprünglichen und der filtrirten Flüssigkeit mehr wahrzunehmen ist und Messung der hierzu erforderlichen Volumina.

**Knochen-  
kohle.**

E. Reichardt (8) bestimmte die Menge Gyps, welche

(1) Compt. rend. LXIX, 1306. — (2) Monit. scientif. XI, 584. — (3) Jahresber. f. 1849, 122. — (4) Jahresber. f. 1850, 181. — (5) C. Scheibler hat den Werth zu 16,22 Grm. angegeben. Jahresber. f. 1867, 872. — (6) Chem. News XX, 73, 92, 217, 229. — (7) Monit. scientif. XI, 35. — (8) Dingl. pol. J. CXCV, 240 aus Zeitschr. d. Ver. f. d. Rübenzucker-Industrie im Zollverein, Mai 1869, 327.

sich aus Knochenkohle durch Kochen mit Salzsäure ausziehen läßt und den hierbei in der Kohle zurückbleibenden Schwefelgehalt. Er führt letzteren auf den im Chondrin vorhandenen zurück, findet aber, daß seine Quantität während des Gebrauches der Kohle in der Zuckerfabrikation erheblich vermehrt wird. Die Ermittlung geschah durch Schmelzen mit reinem Salpeter und Ueberführung der gebildeten Schwefelsäure in das Barytsalz. Entgegen der Behauptung von Heidepriem (1) fand Er die durch Salzsäure ausgezogene und durch Kochen mit Soda zerlegte Gypsmenge vollkommen gleich groß.

Dubrunfaut (2) wies nach, daß die meisten rohen <sup>Trauben-</sup>und raffinirten Rübenzucker (besonders der Candis) nicht unerhebliche Mengen von Traubenzucker oder anderen, alkalische Kupferoxydlösung reducirenden Substanzen enthalten. Die gefundenen Quantitäten schwanken zwischen 0,2 und 1,2 pC. Nur ein mit Hülfe von Baryt im Jahr 1850 gewonnener Zucker zeigte sich fast völlig unverändert und rein. Die Beimengungen, welche Ihm eine Folge des Saturationsverfahrens zu sein scheinen, können durch sorgfältiges Waschen mit Alkohol von 95° entfernt werden.

A. Petit (3) untersuchte zahlreiche Proben von Wein <sup>Wein.</sup>auf ihren Zuckergehalt. Dieser schwankte zwischen 0,5 und 5 Grm. im Liter, fehlte aber vollständig in allen Weinen, welche durch das Altern verändert waren. Auch ließ sich gewöhnlich im Weinessig Zucker nachweisen. Wenn der Farbstoff mit Hülfe von Thierkohle entfernt wurde, gelangen die Bestimmungen durch alkalische Kupferlösung sehr leicht, wurden aber durch Gährungsversuche controlirt. Diese bedingen, da die übrigen Bestand-

(1) Jahresber. f. 1869, 937. — (2) Compt. rend. LXVIII, 546, 668, 818; Monit. scientif. XI, 301, 450; Zeitschr. Chem. 1869, 224; Dingl. pol. J. CXCH, 158, 329; Instit. 1869, 82, 110, 117; J. pharm. [4] X, 54, 109. — (3) Compt. rend. LXIX, 1203; Dingl. pol. J. CXCV, 858; Chem. Centr. 1870, 35; Chem. News XX, 310.

<sup>Wein.</sup> theile des Weines die Wirkung von Fermenten verhindern, die Sättigung der Proben mit Kalkwasser, Abdampfen zur Trockne, Ausziehen des Rückstandes mit Weingeist von 40° und Verdampfen des letzteren. In der Lösung des Zurückbleibenden in Wasser beginnt bei Bierhefezusatz die Gasentwicklung augenblicklich.

L. Pasteur (1) hat Mittheilungen über die Erfolge Seines Verfahrens der Weinconservirung (2) gemacht; ebenso de Lapparent (3), welcher zugleich die zur Ausführung desselben dienenden Apparate von Rossignol (4), Giret und Vinas und von Perroy beschrieb. Auch Terrel des Chênes (5) hat einen solchen Apparat construirt.

Bezüglich eines die Weinerhitzung betreffenden Prioritätsstreites, welcher theils von P. Thénard für de Vergnette-Lamotte (6), theils von letzterem selbst gegen Pasteur geführt wird, müssen wir uns auf die Literaturangabe (7) beschränken.

A. Béchamp (8) liefert eine Fortsetzung Seiner Versuche über die mit dem Altern eintretenden Veränderungen der Weine (9). Er weist nach, daß das in den Weinabsätzen von Ihm aufgefundene Ferment weder durch Zusatz von Kreosot, noch durch Erhitzen auf 55 bis 65° seine Fähigkeit einbüßt, Rohrzucker in Traubenzucker zu verwandeln. Nach Seiner Angabe besteht dasselbe in nor-

(1) Compt. rend. LXIX, 577; Instit. 1869, 281; J. pharm. [4] X, 289; Monit. scientif. XI, 894. — (2) Jahresber. f. 1865, 827. — (3) Ann. chim. [4] XV, 107; J. pharm. [4] IX, 43; Dingl. pol. J. CXCH, 245; N. Jahrb. Pharm. XXXI, 244. — (4) Dingl. pol. J. CXCI, 75. — (5) Dingl. pol. J. CXCV, 552 aus Armengaud's Génie industriel, December 1869, 317; Monit. scientif. XI, 176; J. pharm. [4] X, 207. — (6) Jahresber. f. 1865, 827. — (7) Compt. rend. LXIX, 645, 693, 748, 905, 938, 978, 1048; Monit. scientif. XI, 922, 998, 1046, 1048, 1073, 1076, 1142, 1157; Instit. 1869, 337; J. pharm. [4] X, 384. — (8) Compt. rend. LXIX, 892; Monit. scientif. XI, 1072; Bull. soc. chim. [2] XIII, 878; J. pharm. [4] XI, 183. — (9) Jahresber. f. 1865, 828.

malen Weinen aus Microzymas, welche durch ihre physio-<sup>Wein.</sup>logische Wirkung eine langsame Gährung (das Reifen der Weine) bedingen. Bei Gegenwart gewisser Substanzen, wie z. B. Essigmutter, sollen dieselben jedoch andere Prozesse hervorrufen können. Er glaubt nun, daß das Reifen und Conserviren der Weine ganz von der Begünstigung der Erzeugung gutartiger Organismen abhängt und hält die Weinerhitzung für ein hierzu geeignetes Mittel. Ein anderes soll darin bestehen, durch die Gährung eine möglichst vollständige Zerstörung des Zuckers herbeizuführen, da besonders diejenigen Weine zum Umschlagen geneigt sind, welche durch ihren Zuckergehalt Fermente ernähren können.

Scoutetten (1) berichtet über eine auffällige Verbesserung von Wein, welche nach der Zertrümmerung der denselben enthaltenden Fässer durch den Blitz beobachtet wurde. Er betrachtet dieselbe als eine Wirkung der Electricität und erwähnt den günstigen Erfolg, welchen Bouchotte durch vierwöchentliche Behandlung von Rothwein mit einem constanten electrischen Strom erlangte.

W. Schultze (2) macht ausführliche Mittheilungen<sup>Weingeist.</sup> über den Betrieb einer grossen Maisbrennerei in Ungarn. In dieser wird fein gemahlener Mais zuerst in grossen Bottichen in einer, mit Hülfe des Hatscheck'schen (3) Schwefelverbrennungssofens dargestellten schwachen Lösung von schwefliger Säure in Wasser eingeweicht. Da stinkende Fäulniß auf Kosten der Alkoholausbeute eintritt, wenn das Weichen länger als 20 bis 24 Stunden fortgesetzt wird, so bringt man das Maismehl, dessen Partikelchen sich jetzt weich und butterartig anfühlen, nach dieser Zeit in eiserne Kästen, verdünnt dasselbe zu einem flüssigen Brei und erhitzt durch Dampf auf 87°,5. Während der

(1) Compt. rend. LXIX, 1121; Monit. scientif. XI, 1162; Bull. soc. chim. [2] XIII, 378; Dingl. pol. J. CXCV, 382; Chem. News XX, 284. — (2) Dingl. pol. J. CXCVIII, 83. — (3) Jahresber. f. 1868, 927.

**Weingeist.** 1 bis 2 Stunden dauernden Digestion malz aufs Feinste zerquetscht, mit ka maischt und dann dem Maisbrei in s mischt, daß diese Hauptmaische aus und 16,85 pC. Gerste besteht. Nach wärmen auf 65° bringt man dieselbe eiserne Kühlschiffe und nach der rasch in Gärbottiche, in welchen die Hefer zugesetzt wird. Diese enthält 60,75 und 39,25 pC. Gerste; 13,87 pC. de 86,13 pC. Hauptmaische vermischt. I peratur beträgt meist 29 bis 30°; sie v Eintreten einer sehr lebhaften Gähru, bis 18 Stunden beendigt ist. Die Conce wird von 13 bis 14 pC. durch die Ve 1<sup>2</sup>/<sub>3</sub>, in ungünstigen Fällen auf 2 bis ling's Saccharometer erniedrigt. At Flüssigkeit sammelt sich stets eine sta rothen Maisöles; der sofort abdestillirte unangenehmen Geruch und Geschma leicht durch Destillation in hohen Colo niren. Die Schlempe dient als Viehfu

J. Bell (1) weist nach, daß der welchen der Reisspiritus gewöhnlich aldehyd herrührt. Er führt die Bildun Einwirkung der Schwefelsäure, welche z Stärke in Traubenzucker dient, auf da Probe 0,62 pC. betragenden) fettigen Reises enthaltene Glycerin zurück, u die beobachtete Abhängigkeit seiner Q jener Umwandlung eingehaltenen Temp seren oder schlechteren Schälung des

S. Stenberg (2) wurde durch d

(1) Chem. News XX, 143. — (2) J. pr



des isländischen Mooses an Stärke und durch Säuren leicht <sup>Weingeist.</sup> angreifbarer Cellulose veranlaßt, verschiedene Flechtenarten auf ihre Verwendbarkeit zur Spiritusbereitung zu prüfen. Nach einer Reihe von Versuchen bezüglich der sowohl aus ihrer Stärke, wie ihrer Cellulose erhaltbaren Traubenzuckermengen und der Feststellung, daß sich Schwefel- und Salzsäure hinsichtlich der Zuckerausbeute völlig gleich kommen, führte Er folgendes Verfahren im Großen durch. Rennthierflechten (*Cladonia rangiferina*, Hoffm.) wurden, wenn unrein mit Hülfe von 7 pC., wenn rein und trocken von 10 pC. Salzsäure von 1,165 spec. Gewicht in Zucker übergeführt, darauf die Säure mit Kreide, oder besser mit Soda neutralisirt (um die Schlempe als Viehfutter verwenden zu können) und nun die Maische bis zu einem Zuckergehalt von 5 pC. verdünnt, da sich dies für den guten Verlauf der Gährung erforderlich zeigte. Durch letztere wurden  $\frac{7}{10}$  bis  $\frac{8}{10}$  des vorhandenen Traubenzuckers, welcher 60 bis 68 pC. vom Gewicht der lufttrockenen Flechte betrug, in Alkohol umgewandelt. Der durch Destillation erhaltene Branntwein hatte einen schwach mandelartigen Geschmack, wenn die Flechte rein und nicht mit Nadeln und Zapfen von Fichten verunreinigt war, die einen Genevergeschmack hervorriefen. Das nebenher entstehende Fuselöl, ganz verschieden von dem des Getreides und der Kartoffeln, ließ sich mit Holzkohle vollkommen entfernen und aus dem Weingeist wurde eine recht gute Essigsäure bereitet.

W. Artus (1) entfuselt Branntwein ohne Destillation auf kaltem Wege durch eine wiederholte Behandlung mit

Oefvers. af Akad. Förhandl. 1868, Nr. I, 17 und J. pr. Chem. CVI, 416 aus Om tillverkning af lafbrännvin. Stockholm 1868; N. Jahrb. Pharm. XXXI, 118; XXXIII, 347; Arch. Pharm. CLXXXIX, 126; Monit. scientif. XII, 192. — (1) Dingl. pol. J. CXCI, 175 aus Vierteljahrsschr. f. techn. Chem. IX, 184; Chem. Centr. 1869, 544; Bull. soc. chim. [2] XII, 164.

Weingeist. linsengroßen Holzkohlenstückchen, welche mit reiner Thonerde (durch Tränken mit Alaun- und Sodalösung) imprägnirt und dann ausgeglüht worden sind.

G. Krämer und A. Pinner (1) fanden in dem sogenannten Vorlauf aus der Fabrik von Kahlbaum, welcher bei der Rectification des Rohspiritus gleich zu Anfang, sobald der Wasserdampf in die Blase dringt, erhalten wird, hauptsächlich Aldehyd, Alkohol und eine Flüssigkeit von äusserst stechendem Geruch, die sich in Wasser zwar löst, aber nicht damit mischbar ist. Im braunen öligen Destillationsrückstand war eine an Essigsäure gebundene Base vorhanden, welche durch Destillation mit Kalk erhalten werden konnte, aber leicht Ammoniak abspaltete. Die stechend riechende Flüssigkeit, so wie die Base traten in äusserst geringer Menge auf. Ein Vorlauf aus der Fabrik von Götte und Zimmermann in Halberstadt, aus Melassespiritus stammend, enthielt neben Aldehyd eine bei 76 bis 78° siedende, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit (nach der vorläufigen Untersuchung eine lose Verbindung von Alkohol mit einem aldehydartigen Körper), große Mengen von Acetal (Siedepunkt bei 103 bis 105°, Dampfdichte 57,8) und ein noch höher siedendes Oel in sehr geringer Menge. Der Aldehyd, so wie die anderen Oxydationsproducte des Alkohols entstehen wahrscheinlich bei dem Passiren des Rohspiritus durch eine Reihe von Kohlenfiltern, wo derselbe mit großen Quantitäten Luft längere Zeit in Berührung bleibt.

Aus dem gegen Ende der Rohspiritusrectification aufgefangenen öligen Nachlauf wurde durch vorsichtige Destillation eine große Menge Alkohol, dann eine constant bei 88 bis 89° siedende, mit Wasser mischbare Flüssigkeit,

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 401; Zeitschr. Chem. 1869, 690; Chem. Centr. 1869, 909; N. Rep. Pharm. XVIII, 660; Bull. soc. chim. [2] XIII, 341.

und endlich ein milchig trübes Destillat erhalten, das sich <sup>Weingeist.</sup> beim Stehen in Wasser und käufliches Fuselöl theilte. Nach dem Trocknen der bei 88 bis 89° siedenden Portion blieb eine Flüssigkeit, die bei 82° zu sieden begann und bei 116° fast vollständig überdestillirt war. Durch partielle Einwirkung von Natrium wurden hieraus grössere Mengen eines bei 107 bis 108° siedenden Alkohols gewonnen, der sich sowohl durch seinen Siedepunkt, wie durch seinen Essigäther und seine Säure, deren Silbersalz analysirt wurde, als Butylalkohol erwies. Die Reindarstellung von Propylalkohol gelang jedoch bis jetzt nicht, wahrscheinlich wegen der gleichzeitigen Gegenwart von Amyl-, Isoamyl- und Isobutylalkohol, ausser denen vielleicht noch Methyl- und Caprylalkohol u. s. w. im Fuselöl vorhanden sind.

Dubosc (1) in Havre sucht mit Hülfe eines Röhren- <sup>Essig.</sup> kühlers die in dem Rauch der Holzfeuerungen enthaltene Essigsäure zu gewinnen

G. Tissandier (2) prüft Essig auf Verfälschungen mit Mineralsäuren durch 20 Minuten währendes Kochen von 50 CC. desselben mit 0,01 bis 0,02 Grm. Stärke. Der Essig ist rein, wenn sich nach der Abkühlung durch Jodtinctur die Stärkereaction hervorrufen läßt.

F. Sestini (3) untersuchte verschiedene, 50 bis 200 Jahr alte Proben Gewürzessig aus Modena, welche eine dunkle Farbe, aromatischen Geruch und sehr sauren, angenehmen Geschmack haben. Dieselben sind dick, trüben sich nicht weiter auf Wasserzusatz, geben aber mit Alkohol reichliche dunkelfarbige Niederschläge. Das spec. Gewicht schwankte von 1,19 bis 1,32, der Gehalt an Wasser von 42 bis 62 pC., an Essigsäurehydrat von 7,05 bis 10,01 pC., an festen Säuren von 0,77 bis 1,93 pC., an Ulminsubstanzen von 2,07 bis 5,53 pC., an anderen festen organischen

(1) Monit. scientif. XI, 344. — (2) Monit. scientif. XI, 36. —  
(3) Bull. soc. chim. [2] XI, 119.

Substanzen von 18,46 bis 44,45 pC., an Asche von 0,95 bis 2,03 pC. Unter den flüchtigen Säuren fand sich etwas Ameisen- und in einem Fall Baldriansäure. Außer der Ulminsäure wurden Glucin- und Apoglucinsäure nachgewiesen, welche im Lauf der Zeit durch Einwirkung der freien Säuren auf die vorhandenen zuckerhaltigen Substanzen entstehen.

**Eis.** B. H. Paul (1) giebt eine durch Abbildungen erläuterte Uebersicht über die bis jetzt in Gebrauch gekommenen Eismaschinen.

Toselli (2) construirte einen Apparat, der zur Eiserzeugung mit Hülfe einer aus gleichen Theilen von salpeters. Ammoniak, kohlens. Natron und Wasser bestehenden Kältemischung dient.

**Wasser.** Günning (3) weist darauf hin, daß in den Niederlanden jetzt allgemein Eisenchlorid angewendet werde, um trübes Fluß- oder Canalwasser als Trinkwasser tauglich zu machen. Er versucht den bei dieser Reinigung stattfindenden Vorgang zu erklären, indem Er denselben auf die bei der Verdünnung der Salzlösung eintretende Disso-ciation zurückführt.

Ziurek (4) fand, daß Wasser beim Aufbewahren in Zinkgefäßen Zink auflöst, und zwar um so mehr, je reicher das Wasser an Chlorverbindungen ist und je länger es in dem Zinkgefäß steht. Durch Kochen wird das gelöste Zink nicht ausgeschieden, sondern das Lösungsvermögen des Wassers gesteigert. Wasser von geringem Chlorgehalt hatte in längerer Zeit 1,0104 Grm. Zink im Liter aufgenommen, und es ist daher das Anstreichen der Zinkbehälter,

(1) Monit. scientif. XI, 479. — (2) Monit. scientif. XI, 175; Chem. News XX, 168. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 650; N. Jahrb. Pharm. XXXII, 331; N. Rep. Pharm. XIX, 314; Dingl. pol. J. CXCVI, 170; Chem. Centr. 1870, 149; Chem. News XIX, 239. — (4) Dingl. pol. J. CXCIII, 518 aus Der Bierbrauer 1869, Nr. 8; Chem. News XX, 227.

die als Sammelbassins für Wasserleitungen angewendet <sup>Wasser.</sup> werden, mit Ockerfarbe oder Asphaltlack dringend zu empfehlen.

T. L. Phipson (1) verglich die Wirkung destillirten, Brunnen- und Themsewassers auf verschiedene Metalle bei Gegenwart von Luft. Blei, Kupfer, Zink und eine Legirung von Blei, Antimon und Zinn wurden gelöst, Eisen nur oxydirt, Blei von destillirtem und von Themsewasser, obgleich dieses schwefels. und kohlens. Salze enthält, fast gleich stark angegriffen.

H. Köhler (2) bespricht die Anwendbarkeit bleierner Utensilien und Leitungsröhren für das Hausgebrauchswasser unter eingehender Benutzung der darüber vorhandenen Literatur.

M. Hebbeling (3) analysirte eine aus der Regent- <sup>Erdbare Erde.</sup> schaft Berbek, Residenzie Kediri auf Java, stammende Erde, welche von den Javanen gegessen wird. Er fand in derselben, einem eischlüssigen, sehr fetten Thon a), so wie in dem durch das dreifache Volumen kalter Salzsäure löslichen Theil :

	a)	b)
Kieselerde . . . . .	39,771	0,411
Eisenoxyd . . . . .	9,806	6,681
Thonerde . . . . .	25,939	4,807
Kalk . . . . .	3,025	0,225
Magnesia . . . . .	1,852	0,079
Manganoxydul . . . . .	0,591	—
Kali . . . . .	0,572	0,078
Natron . . . . .	3,858	0,152
Wasser und flüchtige Substanzen (mit 0,506 pC. NH <sub>3</sub> ) . . .	14,801	12,428.
	99,715	

(1) Rep. Br. Assoc. 1869, Transact. 73. — (2) N. Rep. Pharm. XVIII, 193. — (3) Vierteljahrschr. pr. Pharm. XVIII, 558; Dingl. pol. J. CXCIV, 88; Chem. News XX, 249.

Brenn-  
stoffe.  
Heizgas.

C. Westphal und A. Pütsch (1) beabsichtigen in Fürstenwalde billiges Gas für Heizzwecke durch Destillation von Braunkohlen zu erzeugen und unter einem Druck von 7 Pfund auf den Quadratzoll durch 4 Fuß weite Eisenblechröhren nach Berlin zu leiten. Ziurek fand in versuchsweise dargestelltem Gas von 0,5451 spec. Gewicht 42,36 pC. H, 40,00 pC. CO, 11,37 pC. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 3,17 pC. N, 2,01 pC. CO<sub>2</sub> und 1,09 pC. condensirbare Kohlenwasserstoffe.

Braun- und  
Steinkohlen.

C. v. Hauer (2) bestimmte den Wasser-, Aschen- und Schwefelgehalt und das Bleireductionsvermögen verschiedener Braunkohlen von Budafa in Ungarn, Twenypak bei Krakau, Batony, Hidas bei Fünfkirchen, Béla bei Warasdin, Ljubeli bei Varasdin-Teplitz, Homberg in Kärnten und den Arco-Valley'schen Gruben in Oberösterreich, ferner von Steinkohle von Miröschau bei Pilsen, solcher aus der Gegend von Baden und von Coaks aus den Anstalten zu Peterswald und Karwin.

G. Hinrichs (3) glaubt die auch von Richters (4) beobachtete Gewichtszunahme der Steinkohle bei längerem Erhitzen (welche z. B. bei einer Kohle aus Marron County in Iowa bei Einhaltung einer Temperatur von 115° in 3 $\frac{1}{2}$  Stunden 4,474 pC. betrug, nachdem während des zweistündigen Trocknens ein Verlust von 9,813 pC. stattgefunden hatte) zur Unterscheidung letzterer von Braunkohle, Anthracit und Torf benutzen zu können. Dieselbe rührt wahrscheinlich von einer Oxydation des Bitumens her, jedenfalls nicht von der des Schwefelkieses, da sie auch bei den Kohlen erfolgt, welche eine ganz weisse Asche liefern. Wegen dieser Eigenthümlichkeit berechnet

(1) Dingl. pol. J. CXCIV, 357 aus Deutsche Industriezeitung 1869, Nr. 43. — (2) Jahrb. geolog. Reichsanst. XIX, 344, 427. — (3) Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 63; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 132; Chem. News XIX, 282. — (4) Jahresber. f. 1868, 971.

Er als Feuchtigkeitsgehalt der Steinkohlen nur den durch <sup>Stein- und Holzkohlen.</sup> einstündiges Erwärmen des feinen Pulvers auf 105 bis 110° eintretenden Gewichtsverlust.

E. Richters (1) stellte durch Versuche fest, daß sowohl vollkommen trockene wie lufttrockene Steinkohle ebenso aus trockener, wie mit Wasserdampf gesättigter Luft Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur aufnimmt, ohne dafür Kohlensäure abzuscheiden. (Je 20 Grm. Pulver absorbirten in 8 Tagen 6,4 bis 7,2 CC.) Der vorhandene Schwefelkies kann hierbei keine Rolle spielen, da er in trockener Luft ganz unveränderlich ist, in feuchter aber wegen seiner geringen Menge (höchstens 0,42 pC.) keinen Einfluß auf das Resultat äußern würde. Dies bestätigen auch die Veränderungen, welche die Kohle bei der Behandlung mit Lösungen von Eisenoxydsalzen erleidet, indem sich durch die Elementaranalyse der mit verdünnter Schwefelsäure von ausgeschiedenem Oxyd befreiten Substanz ausnahmslos eine Zunahme des Sauerstoffgehalts derselben (von 9,85 bis auf 10,71 pC. bei Abnahme des Kohlenstoffs von 84,76 bis auf 83,96 pC. und von 11,00 bis auf 13,25 pC. O bei Abnahme des C von 84,15 bis auf 82,03 pC. unter fast völligem Gleichbleiben des H-Gehaltes) nachweisen läßt.

Auch Meilerkohle aus Fichtenholz zeigte, nachdem ihr Gewicht bei 100° constant geworden war, bei stärkerem Erwärmen nach einiger Zeit eine Gewichtsvermehrung. Diese betrug nach 36stündigem Erhitzen auf 150° bei verschiedenen Proben 1,83 bis 2,46 pC. und sogar nach dem Austreiben angezogener Feuchtigkeit oder dem Verdampfen zugebrachten Wassers durch Trocknen bei 100° wurde wieder das vorher beobachtete erhöhte Gewicht gefunden. Kohle von Eichen- und Buchenholz nahm 1,51 bez. 1,61 pC. an Gewicht zu und die Änderungen im Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalt, die durch die Behandlung mit Eisenoxyd-

(1) Dingl. pol. J. CXCIII, 51.

Stein- und  
Holzkohlen.

salzlösungen herbeigeführt wurden, waren bei ihr noch größer, wie die bei der Steinkohle beobachteten.

A. Scheurer-Kestner und C. Meunier (1) geben als Fortsetzung Ihrer Untersuchungen über die Verbrennung der Steinkohlen (2) die Resultate, welche Sie mit Hülfe eines Dampfkessels mit drei Siederöhren und sechs Vorwärmern erhalten haben. Sie schicken voraus, daß sich die bei der Verbrennung erzeugte Wärme in folgender Weise theilt: 1) in die zur Verdampfung des Wassers erforderliche, 2) die, welche den entweichenden Gasen und dem Ruß, 3) dem in die Asche gelangenden und deshalb verloren gehenden Brennmaterial entspricht, 4) die in den gasförmigen Verbrennungsproducten und den zu diesen gehörenden Wasserdämpfen enthaltene, und 5) die, welche durch das Mauerwerk und durch Flächenausstrahlung verloren geht. Der Versuch ergab, daß die unter 3) erwähnte Wärmemenge vernachlässigt werden kann; 5) entspricht der Differenz zwischen den durch das Calorimeter und der Summe der bei der Kesselheizung gefundenen Wärmeeinheiten. Die Werthe sämtlicher Verbrennungswärmen sind in folgender Tabelle zusammengestellt, in welcher sich alle Angaben auf 1 Kil. reiner Kohlen beziehen:

(1) Compt. rend. LXVIII, 608; LXIX, 412; Bull. soc. chim. [2] XII, 421; Instit. 1869, 266; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 557. —

(2) Jahresber. f. 1868, 968.



Steinkohlen.

Kohle von	Im Dampf		In den gasförmigen Verbrennungsproducten		Im Ruß		Im Wasserdampf der Verbrennungsproducte		In den brennbaren Gasen		Summe		Gefundene Verbrennungswärme (1)		Differenz		Verdampftes Wasser von 0° in Kil.
	Wärme-Einheiten	Procente	Wärme-Einheiten	Procente	Wärme-Einheiten	Procente	Wärme-Einheiten	Procente	Wärme-Einheiten	Procente	Wärme-Einheiten	Procente	Wärme-Einheiten	Procente	Wärme-Einheiten	Procente	
Ronchamp	5899	65,0	470	5,1	35	0,4	270	3,0	448	4,9	7132	78,4	9117	2000	21,9	9,16	
Saarbrücken :																	
Friedrichsthal	4986	59,0	372	4,4	63	0,7	282	2,9	498	7,0	6262	74,0	8457	2159	25,5	7,73	
Duttweiler	5317	60,8	443	5,0	33	0,4	288	2,8	595	5,0	6481	74,0	8724	2193	25,2	8,25	
Luisenthal	4698	57,2	315	3,8	61	0,7	295	3,7	838	9,7	6181	75,1	8215	2044	25,2	7,29	
Altenwald	5323	61,3	481	5,6	34	0,4	303	3,2	438	3,2	6376	73,7	8633	2219	23,4	8,27	
Heinitz	5050	59,4	443	5,1	49	0,5	268	3,5	273	6,8	6374	75,2	8487	2078	25,5	7,83	
Sulzbach	4994	59,2	486	5,7	38	0,4	303	3,1	604	5,3	6225	73,6	8451	2185	24,6	7,76	
Von der Heydt	4990	59,2	457	5,4	49	0,6	321	3,4	450	7,3	6397	75,9	8462	2021	25,8	7,72	
Blanzy :																	
Montceau	5067	60,6	476	5,7	62	0,7	325	3,3	624	6,0	6387	76,3	8325	1885	23,6	7,41	
Anthracitartig	5520	60,8	702	7,7	35	0,3	288	2,1	500	4,9	6952	75,8	9100	2108	22,7	8,69	
Creusot	5900	62,8	691	7,3	35	0,3	224	2,0	247	2,4	7053	74,8	9412	2330	24,5	9,15	
3/8 Creusot, 1/8 Ronchamp																	
Holzkohle	6230	67,2	619	6,6	36	0,3	246	2,3	228	2,4	7332	78,8	9310	1951	21,0	9,68	
	4892	60,8	852	10,5	0	0	0	0	168	2,1	5912	73,4	8080	2168	26,6	7,62	

(1) Vgl. Jahresber. f. 1868, 971, letzte Spalte der Tabelle.

Steinkohlen.

Die angegebenen Werthe sind aus  
Versuche von mehrtägiger Dauer.

Ferner wird die Untersuchung  
Becken von Creusot stammender  
betrifft :

- 1) eine anthracitartige Kohle aus
- 2) „ magere „ „
- 3) „ halbfette „ „
- 4) „ Fettkohle „

Zusammensetzung der rohen

	1)	2)	3)	4)
Wasser	1,76	1,19	0,79	0,42
Kohlenstoff	87,86	87,67	87,04	87,18
Wasserstoff	3,47	4,09	3,97	4,85
Asche	3,68	2,25	2,52	1,06
Sauerstoff u. Stickstoff	3,75	4,80	5,68	6,99
	100,00	100,00	100,00	100,00

Gefundene Verbrennungswärme . . . .

Berechnete „ . . . .

Ueberschufs d. ersteren über d. letztere

Die Fettkohle zeigt, obwohl  
hält, als die übrigen Kohlen,  
Verbrennungswärme. Es läßt sich  
aus der Analyse kein Schluß auf letztere;  
die merkwürdige Thatsache bestätigt,  
daß die Verbrennungswärme einer Kohle von Ronchamp  
(Zusammensetzung mit obiger Fettkohle  
pC., O + N 7,17 pC.), nur 9117  
also von jener der letzteren um  
Es ist jedoch eine erhebliche Differenz in der  
Zusammensetzung der flüchtigen Bestandtheile.

Kohlenstoffgehalt des festen Rückstands

„ „ vergasbaren Theile

Belgische Kohle von Denain 1) und Anzin 2) ergab : <sup>Steinkohlen.</sup>

		als Zusammensetzung der rohen		der reinen Kohle	
		1)	2)	1)	2)
Wasser	. . . . .	1,14	1,08		
Kohlenstoff	. . . . .	77,68	78,78	88,94	84,47
Wasserstoff	. . . . .	4,10	3,92	4,48	4,21
Sauerstoff u. Stickstoff	. . . . .	10,78	10,55	11,68	11,32
Asche	. . . . .	6,36	5,72		
		100,00	100,00	100,00	100,00.
				1)	2)
Gefundene Verbrennungswärme	. . . . .			8806	9257
Berechnete	"			8806	9273
Ueberschuss der ersteren über die letztere				749	964
				1)	2)
Kohlenstoffgehalt des festen Rückstandes				70,85	77,24
" " vergasbaren Theiles				18,59	7,28
				88,94	84,47.

W. R. Hutton (1) gab in einem Vortrag über Steinkohlenrauch folgende Analyse der vortrefflichen Kohle von Wishan in Schottland : Wasser 2,8 pC., Schwefel 0,4 pC., flüchtige Bestandtheile 36,9 pC. (C 14,0 pC., H 6,0 pC., O 15,9 pC., N 1,0 pC.), fester Kohlenstoff 56,3 pC., Asche 3,6 pC., und verglich ferner die Zusammensetzung von Ruß aus London a) und aus Glasgow b). Diese ist :

	C	Theer	NH <sub>3</sub>	KO	NaO	CaO	MgO
a)	53,18	18,00	1,75	0,30	0,34	1,00	0,30
b)	35,7	15,0	2,8	0,8	0,8	0,8	Spur
PO <sub>4</sub> mit							
CaO u. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	SO <sub>2</sub>	Cl	C <sub>2</sub> NS <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	Sand	Wasser
a)	2,08	0,40	4,60	Spur	0,25	0,70	14,40
b)	3,2	0,7	7,9	0,4	—	Spur	25,7
							7,2.

Der hohe Gehalt des letzteren an Sand und Wasser schien ihm eine Verfälschung anzudeuten. Er erwähnte, daß neuerdings beträchtliche Mengen von Ruß nach West-

(1) Chem. News XX, 307.

indien verschifft werden, da das Wachsthum des Zucker Nach Seinem Vorschlag soll vermieden werden, daß man diesen Destillation unterwirft, nung von Theeröl, Ammonia verwandelt, die ausreichend sind, um zur Kesselheizung genügend entzündlich zu bleiben.

Petroleum.

H. Sainte-Claire Deville's Versuche (2) mit überdampfenden und schweren Steinkohlentheer. Er spricht zuerst die auf einem Destillationsapparat zur Verbrennung derselben in einem senkrecht stehenden, zu einem Rost, welcher durch seine Konstruktion die Verhinderung der Rauchbildung durchläßt, mit dahinter befestigtem festem Thon, auf welche das Petroleum tropft, zusammengesetzt sind. (3) construirten Feuerung. Darauf beschreibt C. Dieudonné für die Heizer die nöthigen Abänderungen (siehe Abbildung), in welchen das Petroleum verdampft, ehe es auf die Steine übergeht. Er erzielt Resultate und geht die Verbrennungswärme über. Dies geschieht in einem Röhrenkessel.

(1) Compt. rend. LXVIII, 349, 450, 89, 347, 368; Monit. scientif. 2 X, 34, 125; Bull. soc. chim. [2] XI CXIII, 61, 124; CXCV, 209. — (3) Ann. chim. [4] XV, 30; Dingl. 1869, 734.

mittelt und zeigte sich bei sauerstofffreien Oelen kleiner, <sup>Petroleum.</sup> bei sauerstoffhaltigen grösser als die nach dem Dulong'schen Gesetz berechnete.

Untersucht wurden : 1) Natürliches Oel von Bechelbronn, 2) rohes Petroleum von Bechelbronn (enthält 0,25 pC. Stickstoff und 0,05 pC. Asche), 3) Petroleum von Schwabwiler (Niederrhein); 4) ebendaher, 5) von Gabiau (Hérault), 6) aus Hannover (Aedesse), 7) ebendaher (Witze), 8) ebendaher (Oberg), 9) aus Ostgalizien, 10) aus Westgalizien, 11) aus Circassien, 12) ebendaher, 13) aus der Wallachei (Ploësti), 14) ebendaher, 15) aus Parma (Marzolaro), 16) ebendaher (Neviano de' Rossi), 17) aus Piemont (Retorbido), 18) von Zante, 19) Rohpetroleum aus Westcanada (Grand-Manitoulin), 20) aus Bothwell (Westcanada), 21) aus Petrolia (Westcanada), 22) Rohpetroleum aus Westcanada, 23) aus Westvirginien (Roger's Gulch, Guthrie Wall), 24) ebendaher (Mecook), 25) aus Birma (Rangoon), 26) aus China (Foo - choo - Foo), 27) Schieferrohöl von Vagnas (Ardèche), 28) Schieferöl von Autun, 29) schweres Kiefernöl. Wir müssen uns begnügen, die Zusammensetzung und das specifische Gewicht der Rohöle wiederzugeben, unter Weglassung der Resultate der fractionirten Destillation und der Analyse und Dichtigkeitsbestimmung der destillirten Oele. Die aufgeführten Ausdehnungscoëfficienten werden später als irrig bezeichnet, und wir verweisen bezüglich der für ihre Berechnung aus dem spec. Gewicht dienenden Formel auf die betreffende Notiz (1).

(1) Compt. rend. LXIX, 1007.

Petroleum.

(9) Sauerstoff mit viel Stickstoff.

In der folgenden Zusammenstellung der Verbrennungswärme betreffen Nr. 1a bis 12a die Oele, deren Analyse im Jahresber. f. 1868, 975 und 976 angegeben wurde :

Nr.	1a	2a	3a	4a	5a	6a
Gefundene Wärmeeinheiten : im Wasserdampf	8960	8943	8635	9101	9384	8750
in den Kamingasen	1144	1203	1253	1219	1199	1035
durch Strahlung verloren	76	77	76	79	89	68
Gesamnte Verbrennungswärme von 1 Kil. Oel	10180	10223	9963	10399	10672	9771

Nr.	7a	8a	9a	10a	11a	12a
Gefundene Wärmeeinheiten : im Wasserdampf	7983	8557	9306	8469	8754	5786
in den Kamingasen	866	1502	1410	1053	1349	842
durch Strahlung verloren	57	62	115	71	80	80
Gesamnte Verbrennungswärme von 1 Kil. Oel	8916	10121	10831	9593	10183	6708

Petroleum.							
Nr.	2	3	9	10	27	28	29
Gefundene Wärmeeinheiten : im Wasserdampf	8839	9395	8709	9042	7871	8876	9005
in den Kamingasen	1111	991	1215	1113	1117	997	1005
durch Strahlung verloren	80	72	81	76	58	77	71
Gesamte Verbrennungswärme von 1 Kil. Oel	10020	10458	10005	10231	9046	9950	10081

Die vorhandenen Proben von den mit Nr. 4 bis 8 und 11 bis 26 bezeichneten Oelen waren zur Ausführung von Heizkraftbestimmungen zu klein. Zum Schluß werden die Verbrennungswärmen verschiedener Producte zweier französischen Schieferöl- und Paraffinabriken mitgetheilt; es sei nur erwähnt, daß der Unterschied zwischen der Heizkraft der Roh- und der Schweröle der einen Fabrik gegen 200, der anderen aber nahezu 1000 Wärmeeinheiten beträgt.

E. H. v. Baumhauer (1) bespricht das Vorkommen des Petroleums in den holländischen Colonien in Ostindien. Er hat das spec. Gewicht verschiedener Proben desselben, so wie die Menge und das spec. Gewicht der daraus erhaltenen Destillationsproducte ermittelt. Die weitere Untersuchung ist von Deville ausgeführt worden (siehe oben Nr. 9a bis 11a).

E. Both (2) macht einige Angaben über ein Erdöl aus der Kirgisensteppe, welches erst bei 380° siedet und das spec. Gewicht 0,87 hat.

S. F. Peckham (3) destillirte vier Sorten californischen Rohpetroleums nach J. Young's (4) Methode unter Druck (30 bis 40 Pfund auf den Quadratzoll). Er gewann

(1) Arch. néerland. IV, 299; Instit. 1869, 232, 362; Monit. scientif. XII, 58. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. VIII, 467; Chem. News XX, 203. — (3) Sill. Am. J. [2] XLVII, 9; Chem. News XIX, 182; Dingl. pol. J. CXCIII, 173. — (4) Jahresber. f. 1867, 946.

**Petroleum.** hierdurch aus dem Oel  
 pany von 0,9023 spec.  
 von 0,8932 spec. Gewic  
 spec. Gewicht, 4) von

raffinirtes Leuchtöl von 0,810  
 „ Schmieröl von 28 l  
 während die gewöhnliche De  
 Leuchtöl nur lieferte

Hiermit widerlegt E  
 Ansicht, daß zur Bildu  
 schweren eine dem Sied  
 Temperatur genüge.

W. R. Hutton (1  
 peratur verschiedene So  
 finöl, Theeröl und alk  
 werden müssen, damit  
 1½ Zoll, oder ½ Zoll  
 entfernten Kerzenflamme

J. Atfield (2) bei  
 apparat, mit dessen H  
 der englischen Petroleu  
 Entzündungstemperatur  
 nüge leistet.

M. Zängerle (3)  
 thoden und Apparate z  
 Petroleum an.

Humphrey (5) so  
 des Caoutchoucs gebrau  
 durch das für die Ges

(1) Chem. News XIX, 41  
 News XIX, 70; Dingl. pol.  
 CXCH, 122. — (4) Dingl. J.  
 XI, 497 aus Scientific Ameri  
 pol. J. CXCI, 87.



unschädliche Petroleum zu ersetzen. Dasselbe besitzt ebenfalls die Eigenschaft, Chlorschwefel zu lösen, muß jedoch zu diesem Zweck sorgfältig entwässert werden. Man behandelt dasselbe deshalb zuerst mit 10 pC. concentrirter Schwefelsäure, decantirt und destillirt dann über gepulverten Aetzkalk (200 bis 250 Grm. für jedes Hectoliter), welchem etwas Braunstein hinzugefügt wurde.

Dorsett und Blyth (1) haben sehr günstige Erfolge<sup>Heizung.</sup> mit der Anwendung flüssiger Brennstoffe zum Erhitzen von Schiffs- und Panzerplatten erzielt. Sie verdampfen schweres Steinkohlentheeröl (Kreosotöl) in einem verticalen Kessel und leiten die gespannten Dämpfe in dünnen Strahlen über eine durchbrochene Brücke in die nur wenig veränderten Glühöfen. Die Vortheile dieser Heizung liegen in dem, auf  $\frac{1}{3}$  des bei Steinkohlenfeuerung erforderlichen, verminderten Zeitaufwand und der Möglichkeit, die Glühspannbildung zu verhüten.

C. Schinz (2) bespricht die verschiedenen Mittel der Brennstoffersparnis bei metallurgischen und technischen Processen. Er betrachtet als solche unter vielfacher Verweisung auf Seine früheren Arbeiten (3): 1) die Beschränkung der Ausdehnung der Ofenwände, 2) die Beschränkung der Leitungs- und Strahlungsfähigkeit der letzteren, 3) die vollkommene Verbrennung, 4) die Vorwärmung von Luft und Brennstoff, 5) die Darstellung brennbarer Gase ohne Stickstoff, 6) den größtmöglichen Brennstoffconsum in der Zeiteinheit und 7) die Verbrennung unter höherem Druck. Die Abschnitte 3) und 4) enthalten eine ausführliche Kritik einer Schrift von F. Krans über die Siemens'sche Regenerativfeuerung, 7) eine solche der Bessemer'schen Hochdrucköfen (4).

(1) Dingl. pol. J. CXCI, 457 aus Engineering, Mai 1869, 824. —

(2) Dingl. pol. J. CXCI, 307. — (3) Jahresber. f. 1862, 688; f. 1866, 865; f. 1867, 886; f. 1868, 906, 978. — (4) Jahresber. f. 1869, 1012.

**Holzung.** Morin (1) theilt mit, welche im Troost (2) vertreten von Kohlen suchung der im welche in einem aus einem solchen hatten, wie auch von Kupferchlorid lich der Entstehung nachweisen, daß die Oefen zur Re kann entweder durchdrungen, oder brannt, oder die das Eisen zerlegt organische Staub lassen sich durch steinen oder feuer metallenen Röhren vermeiden.

**Leuchtstoffe.** E. Willigk  
**Materialverbrauch bei der Beleuchtung.** beendigte Arbeit über Stoffen ermittelt, der Gewichtsverlust und Wachskerzen

(1) Compt. rend. XI, 474; J. pharm. | News XIX, 235. — CXCH, 497.

Lampen bei Anwendung von Rüböl und zwei Sorten Petroleum ist und in welchem Verhältniß die Preise der verbrannten Materialien zu einander stehen. Es zeigte sich, daß die Differenzen im Schmelzpunkt der Kerzen keine Erklärung der Verschiedenheit des Materialverbrauches ermöglichen.

S. Macadam (1) stellte Versuche über die vortheil-<sup>Gasbeleuch-</sup>hafteste Bereitung von Leuchtgas aus Cannelkohle an. Er bestimmte zuerst die Menge und Leuchtkraft des aus verschiedenen Sorten Cannelkohle, wenn diese jede für sich allein destillirt werden, erhaltenen Gases, berechnete aus den gewonnenen Daten, welche Mischungen der ihrer Leistungsfähigkeit nach billigsten Sorten aus der Tonne Material 10500 Cubikfuß Gas von 30 Wallrathkerzen Lichtstärke liefern müssen, und unterwarf dann je 6 Pfund von diesen einer Destillation. Es ergab sich, daß das erhaltene Gas an Menge der berechneten nahezu gleich kommt, daß aber seine Leuchtkraft die erwartete um 1,4 bis 2,5 Lichtstärken (6 bis 11 pC.) übertrifft. Der demnach vorhandene grössere Gehalt an schweren Kohlenwasserstoffen wird durch die schützende Wirkung der aus den schlechteren Kohlen entstandenen leichten Kohlenwasserstoffe auf die aus den bessern gleichzeitig gebildeten schweren gegen Zerlegung durch Hitze und Ausscheidung bei der Kühlung und Reinigung, so wie die veränderten Reactionen während der Destillation zu erklären gesucht.

A. Vogel (2) fand beim Durchleiten von Münchener Steinkohlengas durch gewogene Chlorcalciumröhren, daß dessen Wassergehalt in den Monaten Februar und März dieses Jahres zwischen 0,06 und 0,11 Grm. im Cubikfuß schwankte. Mit Hülfe einer Kältemischung wurde Eis aus dem Gase gewonnen, in welchem sich durch das Nef-

(1) Rep. Br. Assoc. 1869, Transact. 69. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 107; Chem. News XLX, 310.

**Gastbeleuchtung.** **ler'sche Reagens Ammoniak**, durch präparirtes Guajakpapier Cyan nach Behandlung mit Indigocarmin und Färbung ein, wobei sich Geruch nach Ammoniak bemerkbar machte, es schien demnach das Ammoniak vorhanden zu sein.

**F. Engelhorn, H. Caro**, haben sich ein Verfahren patentirt, aus Steinkohlengas dadurch zu gewinnen, ersteres, Steinkohlentheeröle, Petroleum u. s. w. in innige Berührung und zeitweise der Destillation unter

**Poselger (2)** hat durch Verleuchtgas, welches im Boden ausströmt, einen Einfluss auf darin wachsende Pflanzen ausübt. Er führt eine Reihe von Versuchen an, welche das so häufig undichten Gas durch eine Absterben derselben veranlassen.

**B. Silliman und H. Wurt** haben bei Vermischung von atmosphärischer Luft mit Gas eine eintretende Verringerung der Lichtstärke beobachtet. Sie geben ihre mit Gas der Manhattaner Gaswerke erhaltenen Resultate:

- (1) *Monit. scientif.* XI, 601; *Dingl. polyt. J.* [2] XLVIII, 40; *Chem. News* XX, 164 aus *Journ. f. Gasbeleuchtung* [2] XLVIII, 40; *Chem. News* XX, 164.



Gasbeleuch-  
tung.

Die einem Zusatz von 1 pC. Luft zu Leuchtgas entsprechende Verminderung der Leuchtkraft beträgt also bei Zugabe von weniger als 5 pC.  $\frac{6}{10}$ , bis zu 12 pC.  $\frac{1}{2}$ , bis zu 25 pC.  $\frac{4}{10}$  Lichtstärken. Wenn  $\frac{1}{4}$  Luft zugemischt wird sinkt die Leuchtkraft des Gases auf 15 pC. und wird durch 30 bis 40 pC. Luft ganz vernichtet. Diese Verringerungen der Lichtstärke sind beträchtlich kleiner, wie die von Audouin und Bérard (1) gefundenen, was sowohl der schwächeren Leuchtkraft des von diesen verwendeten Gases, wie ihren Brennern (Fledermausbrenner, während Silliman und Wurtz Argandbrenner gebrauchten) zuzuschreiben sein wird. C. Schultz (2) hat schon früher einen ähnlichen Werth ( $\frac{1}{2}$  Lichtstärke) für den durch 1 pC. zugemischter Luft verursachten Verlust erhalten, dabei jedoch erkannt, daß das Gas bei derartigen Ermittlungen nicht sehr reich an schweren Kohlenwasserstoffen sein darf, weil sonst ein bis 12 pC. betragender Zusatz von Luft sich nicht nur als unschädlich, sondern sogar als vortheilhaft erweist, wenn Argandbrenner benutzt werden.

W. Crokes (3) bringt für Leuchtkraftmessungen eine Normalflamme in Vorschlag, welche durch Verbrennen einer Mischung von 5 Vol. Alkohol von 0,805 spec. Gewicht und 1 Vol. reinem, bei 81° siedendem Benzol in einer Lampe mit aus Platin bestehendem Docht und Dochthalter von bestimmten Dimensionen erhalten wird.

Payen (4) bespricht von Tessié du Mothay in Paris angestellte Versuche zur Beleuchtung öffentlicher Plätze mit Knallgas. Sauerstoff und Wasserstoff wurden auf die früher erwähnte Weise (5) dargestellt, der von

(1) Jahresber. f. 1862, 691. — (2) American Gaslight J., August 1860, 41. — (3) Lond. R. Soc. Proc. XVII, 362. — (4) Dingl. pol. J. CXCLII, 433 aus Armengaud's Génie industriel, März 1869, 161. — (5) Jahresber. f. 1867, 125, 911; f. 1868, 922.

Drummond angewandte Kalk durch Cylinder von comprimierter Magnesia ersetzt, welche 6 Millimeter Durchmesser, 4 Länge haben und an einem Ende auf 7 verdickt sind, um mittelst eines Eisenstreifens senkrecht in die Flamme aufgehängt zu werden. Sein Urtheil lautet wenig günstig, da weder die Kosten, noch die Intensität des Lichtes eine allgemeine Anwendung desselben zulassen.

T. Taylor und W. H. Harrison (1) geben an, daß Zirkonerde (2) in der Knallgasflamme erhitzt ein weniger weißes und helles Licht ausstrahlt, wie Kalk, und meinen, daß die größere Dauerhaftigkeit der ersteren durch diese Verminderung des Lichteffects ihren Werth verliere.

F. Sacc (3) stellt die Eigenschaften und Reactionen <sup>Fette Oele.</sup> von Oliven-, Rüb-, Erdnuß-, Wallnuß-, Baumwollsamens-, Sesam-, Ricinus-, Lein-, Mohnöl und Wallfischthran zusammen. Da dieselben größtentheils bekannt sind, genügt es den Schluß der Arbeit wiederzugeben. Diesem zu Folge werden bei 13° durch ein gleiches Volumen Salpetersäure von 1,31 spec. Gewicht nur Erdnuß-, Baumwollsamens-, Sesam-, Ricinus-, Lein- und Wallnußöl so wie Thran gefärbt; Schwefelsäure von 1,76 spec. Gewicht verbindet sich mit allen Oelen, bildet aber nur mit Oliven-, Rüb-, Erdnuß-, Baumwollsamens- und Sesamöl in Wasser lösliche Verbindungen; ein Auszug von 100 Grm. Galläpfeln in 1 Liter Wasser wirkt nicht ein auf Olivenöl, Wallnußöl und Fischthran, bildet mit allen anderen Emulsionen, mit Leinöl aber eine feste gelbe Masse; Natronlauge von 1,04 spec. Gewicht veranlaßt die Entstehung von Emulsionen aller Oele, mit Ausnahme von Baumwollsamens-, Ricinus- und Wallnußöl; salpeters. Silber wird

(1) Dingl. pol. J. CXCIV, 519 aus Mechanics' Magazine, Juni 1869, 458. — (2) Jahresber. f. 1868, 979. — (3) Chem. News XX, 288, 252 aus Rev. heb. d. chim. 1869, Nr. 22 u. 28.

- nur durch Rüböl geschwärtzt, Gold  
ausgenommen Oliven- und Rüböl,

K. Schaper (1) untersuchte  
Dieser reagirte neutral, liefs abe  
flüchtiger Säuren entweichen, trüf  
wurde bei  $-10^{\circ}$  salbenartig, bei  
fest, bei  $+13^{\circ}$  wieder vollkomme  
bei  $+8^{\circ}$  0,9219. Durch Destillati  
tronlauge wurden Spuren von Trime  
bei der Verarbeitung des Rücksta  
und Buttersäure erhalten. Im Ueb  
aus 25,511 pC. Palmitinsäure m  
68,574 pC. Elainsäure und 5,915  
Jodgehalt betrug 0,015 pC., der  
Nach Schaper's Annahme ist d  
gefundene Phytetölsäure ein Gemei  
valenten Elain- und Palmitinsäure.

J. Potyka (2) empfiehlt zur Ei  
des im Handel vorkommenden geb  
ches stets ranzig schmeckt und riech  
beschriebene Verfahren.

R. de Keyser und Comp.  
dadurch, dafs Sie 100 Kil. Oel mi  
flüssigkeit und 600 Grm. destillir  
in einem Fafs durch viertelstünd  
vollständig vermischen und dann  
lassen. Auf diese Weise behande  
Spur von Säure mehr; alle schleimi  
artigen Theile werden abgeschiede.

(1) Vierteljahrschr. pr. Pharm. XVIII  
CLXXXVII, 82. — (3) Jahresber. f. 1868  
CXCI, 264 aus Armengaud's Génie industri  
Centr. 1869, 816; N. Jahrb. Pharm. XXX  
XII, 163; Monit. scientif. XII, 239.



tion vom Oel getrennte Bodensatz läßt sich mit Vorthail zur <sup>Fette Oele.</sup> Seifenfabrikation verwenden.

Ueber C. Michaud's neues Verfahren zum Reinigen der Brennöle berichtet A. Chevallier (1). Durch das zu läuternde Oel wird Luft geprefst unter gleichzeitigem Hinzuleiten zahlreicher dünner Strahlen von Schwefelsäure. Dadurch bilden die schleimartigen Beimengungen einen voluminösen Schaum, der sich nach dem Aufhören des Lufteinblasens auf der Oberfläche sammelt. Nach der Entfernung desselben wird wieder Luft eingeprefst, wodurch nochmals Schaum entsteht, der jedoch heller gefärbt ist, als vorher und ebenfalls abgezogen wird. Diese Operation ist zu wiederholen, bis der Schaum weiß erscheint. Dann wird das Oel durch Einleiten von Wasserdampf auf 100° erwärmt; das condensirte Wasser nimmt die Säure auf und die Anfangs milchartige Masse wird nach Verlauf von  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Stunden für das nachherige Filtriren hinreichend klar. Die Filtration geschieht bei 50°, das Oel muß also durch Stehen oder mit Hülfe von Kühlapparaten bis zu dieser Temperatur abgekühlt werden. Chevallier findet, daß so gereinigtes Oel vor dem auf gewöhnliche Weise mit Schwefelsäure behandelten den Vorzug verdient, da es brennt, ohne zu rußen und ohne den Docht zu verkohlen. Er giebt jedoch an, daß die Anwendung von Luft und Schwefelsäure schon 1817 in Hermbstädt's Magazin der Erfindungen empfohlen wird.

G. Tissandier (2) macht Mittheilungen über die Gewinnung des Palmöls in Guinea. Man bringt die reifen Früchte der dort in dichten Wäldern wachsenden *Elais guineensis* in Haufen und überläßt sie einen Monat lang der Gährung. Darauf werden dieselben in Eisenkesseln

(1) Dingl. pol. J. CXIII, 147 aus Bull. soc. d'encourag. [2] XVI, 195; Bull. soc. chim. [2] XII, 338; Chem. News XIX, 311; vgl. Johnson, Jahresber. f. 1864, 808. — (2) Monit. scientif. XI, 310.

**Fette Oele.** mit Wasser längere Zeit gekocht, in Holzmörsern zerstampft und das Fleisch von den Palmnüssen getrennt. Beim abermaligen Kochen sammelt sich das Oel auf der Oberfläche und wird mit Hülfe großer, eigenthümlich geformter Holzlöffel abgeschöpft. Die Neger gewinnen auf diese Weise jährlich ungefähr 80000 Tonnen Oel und verfälschen dasselbe häufig durch einen Zusatz von Wasser, der bis 50 pC. betragen kann, ohne daß sich dieser Betrug durch das Ansehen der Waare erkennen läßt. Die Wasserbestimmung geschieht durch mehrstündiges Trocknen bei 110°; gute Sorten verlieren dabei nur 3 bis 8 pC. an Gewicht. Oft finden sich auch 4 bis 5 pC. betragende Verunreinigungen mit Sand oder Erde, die durch Einäscherung erkannt werden. Verschiedene organische Substanzen, wie z. B. Blattreste, findet man, wenn man das geschmolzene Oel absitzen läßt, decantirt und den Bodensatz mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Die Untersuchung von drei verschiedenen Sorten ergab :

Wasser	8,25 pC.	8,12 pC.	3,00 pC.
Asche	0,45 „	1,20 „	2,50 „
Organische Verunreinigungen	1,01 „	0,80 „	1,12 „
	9,71 „	5,12 „	6,62 „

**Verseifung.** G. Bajou (1) schlägt zur Feststellung des Werthes von Fetten für die Stearinfabrikation folgende Methode der raschen Verseifung vor, welche in 55 Minuten zum Ziele führt. Es werden 13 CC. oder 17 Grm. einer Lösung von mit Alkohol gereinigtem Aetznatron von 36° Bé. in einen Kolben von 50 bis 75 CC. Inhalt gebracht, 9 CC. oder 7,5 Grm. Alkohol von 96° hinzugefügt und der Kolben mit einem Stopfen verschlossen. In einer Porcellanschale von 50 CC. Inhalt wiegt man 25 Grm. des zu untersuchenden Fettes ab, erhitzt unter Umrühren mit einem Thermometer auf 200° und gießt dasselbe rasch in einen conischen Porcellanmörser von 13 bis 15 Centimeter

(1) Monit. scientif. XI, 26, 127.

oberem Durchmesser und 10 bis 12 Centimeter Tiefe, der <sup>Verselfung.</sup> durch Einschütten von kochendem Wasser vorgewärmt, aber durch Auswischen wieder getrocknet ist. Unmittelbar darauf fügt man die umgeschüttelte Natronlösung hinzu und rührt mit einem Holz- oder Eisenspatel kräftig und anhaltend um, unter Vernachlässigung der Theilchen, welche sich bei dem Anfangs eintretenden Aufschäumen an die Wände geheftet haben. Das Rühren wird fortgesetzt, bis die festgewordene Seife zu Körnchen von gleicher Größe zertheilt ist. Diese bringt man in ein flaches Gefäß von emaillirtem Gufseisen von 19 bis 20 Centimeter Durchmesser und 40 bis 45 Millimeter Höhe, welches 100 Grm. kochendes Wasser enthält, und kocht heftig 30 Minuten lang unter Umrühren und zeitweiligem Ersatz des verdampfenden Wassers, bis kein Alkoholgeruch mehr wahrzunehmen ist. Dann mäßigt man das Feuer, schabt mit einem biegsamen Messer die Wände und den Spatel ab und gießt 20 CC. oder 24,5 Grm. Schwefelsäure von 25° Bé. hinzu. Unter Kochen und Umrühren mit einem Glasstabe wartet man das Verschwinden der Seifenkörnchen ab, nimmt vom Feuer und entfernt mit Hülfe einer Pipette das am Boden befindliche saure Wasser. Durch 10 Minuten dauerndes Kochen mit 100 Grm. Wasser und darauf folgendes Abheben desselben wäscht man die ausgeschiedenen Fettsäuren, welche dann in eine kleine Schale gebracht und über schwachem Feuer getrocknet werden. Betreffs der Bestimmung des Schmelzpunktes derselben, oder, wie Bajou vorzieht, des Erstarrungspunktes und der Besprechung der darauf bezüglichen Versuche von Bouis (1), ebenso wegen der Ermittlung des Gehaltes der Fette an Wasser und Unreinigkeiten, müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

F. Knapp (2) giebt eine Fortsetzung Seiner Ver-

(1) Jahresber. f. 1855, 46. — (2) Dingl. pol. J. CXCH, 489; Chem. News XX, 58.

**Verseifung.** suche über die Verseifung der Fette im Zustande der Emulsion (1). Die durch Digestion in der Kälte aus emulsirten Fetten entstandene Seife schied sich in Gestalt eines Kuchens an der Oberfläche der Flüssigkeit ab, der je nach der Stärke der angewendeten Lauge bald hart und spröde, bald weich und bald mehr, bald weniger wasserhaltig war. Nach mehrmaligem Abspülen lösten sich die Kuchen in siedendem destillirtem Wasser nicht ganz vollständig auf, doch genügten wenige Tropfen Lauge die trübe siedende Flüssigkeit völlig durchsichtig zu machen. Kuchen aus Talg mit einem grossen Ueberschuß 20 procentiger Natronlauge hergestellt lösten sich, nachdem die unter denselben befindliche Flüssigkeit mit Kohlensäure gesättigt worden, in starkem Weingeist in der Wärme bis auf einen Rest von kohlen. Natron vollständig auf. Die abfiltrirte Seifenlösung gab nach dem Verdampfen bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure eine 11 pC. wasserfreiem Natron entsprechende Menge schwefels. Salz, also einen Betrag, der nicht wesentlich von dem der gewöhnlichen Seifen abweicht, und beweist, daß die Verseifung vollständig erfolgt. Bei der Ausführung im Großen hätte man den Seifenkuchen nach Entfernung der überschüssigen Lauge kochend aufzulösen, ohne ihn vorher abzuspülen, um von selbst eine klare Lösung zu erhalten. Zur Herstellung der Emulsion würden schleimige Mittel, wie Gummi, lästig und kostspielig, Seife schon weit zweckmäßiger sein; am bequemsten und vortheilhaftesten erwies sich jedoch die zum Verseifen dienende Aetzlauge. Als Zusatz zu derselben müßte sehr reines oder destillirtes Wasser angewendet werden, da sich mit diesem die Emulsion beliebig verdünnen ließe, während ein Gehalt an Kochsalz, Säuren u. s. w. sofort die Ausscheidung weißer Flocken, die als dicker Rahm an die Oberfläche treten, veranlaßte. Ein

(1) Jahresber. f. 1865, 844.

Ueberschufs von Lauge wäre sehr zu vermeiden, da er <sup>Versäuerung.</sup> das Fett sogleich an die Oberfläche triebe; feste Fette würden natürlich ein Erwärmen des Behälters und Wassers bis zu ihrem Schmelzpunkt erfordern.

Bouis (1) findet, daß man durch Behandlung von Fetten mit 2 pC. Schwefelsäure in kurzer Zeit, ohne Destillation, feste fette Säuren erhalten kann. Die sich dabei bildende schwarze Masse ist in der Oelsäure löslich und wird mit dieser durch Pressen entfernt. Vermischt man die Fettsubstanzen mit Wasser, so tritt bei Zusatz der Säure Anfangs eine leichte Färbung ein, die wieder verschwindet; fährt man aber damit fort, bis die Färbung bleibend wird, so setzt sich eine feste, vollkommen weisse Masse ab, von welcher man die Säuren durch Decantation trennen kann. Weitere Zugabe von Säure und Erhitzen wandelt diese feste Masse in Kohle um, welche in den Fettkörpern, die schmelzen und auf dem Wasser schwimmen, nicht mehr löslich ist. Bouis wird diese Untersuchungen fortsetzen.

Vogel (2) schlägt eine neue Methode des Flachsröstens vor. Zunächst wird in ein Fafs mit Siebboden eine Lage Stroh gebracht, auf diese der trockene Flachs geschichtet, mit Stroh bedeckt und mit Wasser übergossen. Nach 24 bis 48 Stunden läßt man letzteres ablaufen und drückt den Flachs stark zusammen. Darauf tritt rasch Gährung ein und man hat zu überwachen, daß die Temperatur nicht über 45° steigt; wenn dies der Fall ist, muß man durch Zugießen von kaltem Wasser abkühlen. Nach Verlauf von zwei Tagen zieht man sodann das

Pflanzen-  
und Thier-  
faser.  
Rösten des  
Flachses.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 79; vgl. de Milly, Jahresber. f. 1867, 944. — (2) Monit. scientif. XI, 732 aus Kunst- und Gewerbeblatt für Bayern.

Pflanzeneiweiß mit Hülfe von Holzaschenlauge aus, wäscht und trocknet.

Bleichen der  
Pflanzen-  
fasern.

C. Tessié du Mothay und Comp. (1) erhielten ein Patent auf ein Verfahren, die Pflanzenfaser durch abwechselnde Reduction und Oxydation zu bleichen. Erstere geschieht mit Hülfe einer 4- bis 10procentigen Lösung von Schwefelbaryum oder -Calcium und -Natrium, letztere durch Chlorwasser. Die Schwefelmetalle dienen gleichzeitig als Lösungsmittel für die Harze und Gummisubstanzen der Faser und als Antichlor.

Nach Orioli (2) lassen sich die Uebelstände, welche bisher beim Bleichen von Holzzeug eintreten, da Chlorkalkbäder die Masse häufig gelb, starke Säuren aber mit der Zeit roth und bei Gegenwart von Eisenspuren schwarz färben, dadurch vermeiden, daß man 100 Pfund desselben mit  $\frac{4}{5}$  Pfund Oxalsäure und 2 Pfund eisenfreier schwefels. Thonerde behandelt. Erstere wirkt nämlich in hohem Grad bleichend, während letztere mit dem Farbstoff des Holzes einen fast farblosen Lack bildet.

Ch. Watt und H. Burgefs (3) bleichen das Holzzeug durch Kochen mit Aetznatron unter fünf Atmosphären Druck. Nach Ihrem Verfahren werden aus der gebrauchten Lauge 85 pC. des angewendeten Alkali's durch Abdampfen und Glühen wiedergewonnen.

F. Dietlen (4) beizt Holz mit einer concentrirten Lösung von oxals. Chromoxyd-Kali, welche durch Lösen gleicher Theile von doppelt-chroms. Kali und Oxalsäure in Wasser erhalten wird.

Conserviren  
des Holzes.

P. M. Moir (5) bespricht die bis jetzt in Anwendung

(1) Monit. scientif. XI, 1134; Chem. News XX, 299. — (2) Dingl. pol. J. CXCI, 343 aus Deutsche Industriezeitung 1869, Nr. 1; Bull. soc. chim. [2] XII, 80; Chem. News XIX, 9. — (3) Dingl. pol. J. CXCIV, 256 aus Deutsche Industriezeitung 1869, Nr. 42. — (4) Dingl. pol. J. CXCIII, 95 aus Württemb. Gewerbeblatt 1869, Nr. 24. — (5) Chem. News XIX, 148.

gekommenen Methoden der Holzconservirung und beschreibt <sup>Conserviren  
des Holzes.</sup> eingehend das 1838 von Bethell angegebene Verfahren der Tränkung des Holzes mit Kreosotöl unter Druck, so wie die damit erzielten Resultate.

Ott (1) bestreitet, daß die conservirende Wirkung des Steinkohlentheeröls von dessen Gehalt an Carbonsäure herrührt. Er führt dieselbe auf ein grünlisches, fluorescirendes Oel zurück, welches gegen Ende der Theerdestillation übergeht, aber in so geringer Menge vorhanden ist, daß sich dadurch die Unzulänglichkeit des Theers als Schutzmittel erklärt.

Nach Feuchtwanger (2) läßt sich Holz nicht allein vollkommen dauerhaft, sondern auch feuerfest dadurch machen, daß man dasselbe erst dämpft, dann mit einer Lösung von Natronwasserglas injicirt und schließlich in Kalkwasser legt.

Neumann (3) giebt zwei Methoden an, Gewebe <sup>Wasserdichte  
Gewebe.</sup> dichter, fester und wasserdicht zu machen. Nach der ersten werden dieselben je nach ihrer Dicke 10 Secunden bis 2 Minuten lang mit Schwefelsäure von 40 bis 66° Bé. (Leinwand mit solcher von 57° Bé.) behandelt, dann rasch gewaschen und erst an der Luft, dann auf mit Dampf geheizten Cylindern getrocknet. Durch die theilweise Auflösung des Faserstoffs an der Oberfläche der Gewebe bildet sich eine zusammenklebende Paste, welche die Fäden fest an einander schließt und das Gewebe pergamentartig macht. Nach dem zweiten Verfahren wird im Voraus eine Appreturmasse durch Auflösen von Holz- oder Baumwollenfaser in Schwefelsäure von 57° Bé. hergestellt und dann mit Hülfe von Compressionswalzen oder Bürsten auf den Ge-

(1) Chem. News XX, 299 aus J. of the Franklin Institute, October 1869. — (2) Chem. News XIX, 72. — (3) Dingl. pol. J. CXCIH, 509 aus Armengand's Génie industriel, August 1869, 73; Chem. Centr. 1870, 342; Chem. News XX, 192.

weben ausgebreitet. Durch das na  
dieselbe auf den letzteren niederge

Jama-may-  
Seide.

P. Bolley (1) hat unter Mitw  
Rebmann Untersuchungen über  
schen Eichenspinners angestellt. D  
ist etwas grösser, als der gewöhnli  
flockig, äußerlich grünlich, innen  
Der Faden zeigt sich rauher, steif  
als der von Bombyx mori; er ersch  
scop der Länge nach gerippt und  
dünnen Stäben, wie man erkennt, v  
dünnter Natronlauge behandelt und  
gehalt der Cocons betrug 8,689 pC.  
schen), nach dem vorläufigen Behan  
wenig Schwefelsäure und darauf folg  
Entschälen mit Seife 0,59 pC. (0,95  
In der Asche wurden CaO, MgO,  
Cl nachgewiesen; Trameseide zeig  
2,4 pC. aus denselben Substanzen be  
nach der Entfernung der mineralis  
zweiprocentiger wässriger Salzsäu  
Wasser und Fällen der concentrir  
geist erhaltene Seidenleim, welcher  
die größte Aehnlichkeit hat, ergab  
analyse 44,29 pC. C, 5,81 pC. H, 1  
O. Das durch 24stündiges Macerir  
Natronlauge dargestellte Fibroïn li  
pC. C, 6,58 pC. H, 18,89 pC. N,  
ebenfalls identisch mit dem der Mau  
Jama-may-Seide verlor in verdünnt  
in kochendem Wasser 13,6 pC., in  
im Ganzen 23,4 pC. an Gewicht,

(1) J. pr. Chem. CVIII, 364; Dingl.  
soc. chim. [2] XIII, 879; Monit. scientif. X



Versuch 24,15 pC. Verlust durch Entschälung ergab. Der <sup>Jama-may-Seide.</sup> durch Kochen mit nicht zu schwachem, oder verdünntem, mit 3 pC. Salzsäure angesäuertem Weingeist ausgezogene grüne Farbstoff löst sich zum Theil mit blaugrüner Farbe in Aether auf und läßt hierbei einen gelben Rückstand, so daß eine gewisse Aehnlichkeit mit Chlorophyll hervortritt. Versuche ergaben, daß die Jama-may-Seide sich nur unvollständig beizen läßt, da ein großer Theil der aufgenommenen Beize (sowohl schwefels. wie holzessigs. Eisenoxyd) durch Auswaschen wieder entfernt wird. Nicht sorgfältig ausgewaschene Fäden zeigten sich stellenweise ganz dunkel und verdickt, an anderen Stellen blaß. Die Seide scheint sich nicht für die Schwarzfärberei zu eignen; nach dem Beizen mit schwefels. Eisenoxyd wurde in einem Gemisch von Blau- und Gelbholzextract nur ein grau-violettes, nach dem Beizen mit essigs. Eisen durch Ausfärben mit Campecheholzextract nur ein bläuliches Schwarz erhalten, während ganz gleich behandelte italienische Seide sich in beiden Fällen tiefdunkel färbte. Befriedigende Resultate ergaben Versuche mit verschiedenen Anilinfarben.

Bang und Monestier (1) reinigen Woll- und Seiden-  
gewebe von zufällig hinein gelangten Pflanzenfasern durch Eintauchen in eine auf 90° erhitzte Mischung von gleichen Theilen Wasser und concentrirter Schwefelsäure, auf welches unmittelbar vollständiges Auswaschen mit kaltem Wasser folgt.

Trennung  
von Pflanzen-  
und Thier-  
faser.

J. Stuart (2) verwirft diese Behandlung mit Säure, da die thierische Faser dadurch mürbe wird und die Eigenschaft verliert, sich walken und filzen zu lassen. Nach Seinem Patent werden aus Lumpen, alten Teppichen und Abfällen Seide, Wolle oder Haare ohne Verlust ihrer Farbe

(1) Chem. News XX, 299 aus Revue Hebdomadaire de Chimie, December 1869. — (2) Dingl. pol. J. CXCIV, 514 aus Mechanics' Magazine.

mit Hülfe von Chlormetallen oder Schwefelsäuresalzen gewonnen, welche die Beimengungen von Baumwolle, Flachs, Jute u. s. w. zerstören. Er löst für den praktischen Gebrauch 100 Pfund käufliche schwefels. Thonerde in 1000 Pfund Wasser, setzt 50 Pfund Kochsalz hinzu und tränkt mit dieser Mischung das zu verarbeitende Material. Nach dem Abtropfen oder Auspressen wird getrocknet und längere Zeit auf 93° erhitzt. Dadurch zersetzt sich das gebildete Chloraluminium und wirkt hierbei auf die Pflanzenfaser in solcher Weise ein, daß dieselbe nachher durch Kratzen in Form von Staub entfernt werden kann. Auch durch Kochen der mit schwefels. Thonerde gesättigten Gewebe in Kochsalzlösung läßt sich die Pflanzenfaser zum Verrotten bringen.

Bleichen von  
Wolle und  
Seide.

Frézon (1) will das Schwefeln von Woll- oder Seidenstoffen durch einstündige Behandlung mit einer Lösung von je 2 Pfund Oxalsäure und Kochsalz in 1000 Liter Wasser ersetzen.

Bleichen von  
Federn.

Viol und Duflot (2) bleichen Schmuckfedern dadurch, daß Sie dieselben 3 bis 4 Stunden lang in einer lauwarmen verdünnten Auflösung von doppelt-chroms. Kali lassen, welcher eine geringe Menge reiner Salpetersäure zugesetzt ist. Zur Entfernung des sich dabei auf den Federn absetzenden Chromoxyds taucht man diese nachher in eine verdünnte Lösung von schwefliger Säure. Auf diese Weise sollen sich sogar schwarze Strauß- und Geierfedern bleichen lassen.

Enthaarungs-  
mittel.

A. Gélis (3) bringt an Stelle der vielfach als Enthaarungsmittel gebrauchten Lösung von Auripigment in Kalkwasser das Schwefelarsen-Schwefelnatrium in Vorschlag.

(1) Chem. News XX, 299 aus Revue Hebdomadaire de Chimie, December 1869. — (2) Dingl. pol. J. CXCIII, 95 aus Monit. de la teinture durch Musterzeitung für Färberei 1869, Nr. 11. — (3) Bull. soc. chim. [2] XII, 498; Monit. scientif. XI, 1004.

A. Müntz (1) suchte festzustellen, welche chemischen <sup>Gerberel.</sup> Veränderungen die Haut durch das Gerben erleidet. Diese beginnen mit dem Schwellen oder Treiben der Blöße, da die ersten Operationen, die Enthaarung und Reinigung, nur mechanische sind. Zwar dringt, wenn die Enthaarung mit Hülfe von Kalkmilch ausgeführt wird, eine Quantität der letzteren in das Zellgewebe ein und beeinträchtigt, da gleichzeitig die Fettsubstanzen verseift werden, die Geschmeidigkeit, läßt sich aber durch geeignete Lösungsmittel, wahrscheinlich am Besten durch Traubenzuckerlösung, wieder entfernen. Das Schwellen erfolgt in der sauren Lohbrühe, deren Wirksamkeit oft durch einen Zusatz von Holzessig verstärkt wird. Diese sollte jedoch nicht, wie es von manchen Gerbern geschieht, durch Schwefelsäure ersetzt werden, da Spuren derselben im Leder zurückbleiben und dessen Brüchigwerden veranlassen. Die betrügerische Gewichtsvermehrung, welche die Schlächter zuweilen durch Einweichen der Häute in sehr verdünnter Schwefelsäure herbeiführen, läßt sich leicht mittelst Chlorbaryum erkennen.

Zu den Versuchen dienten vier aus den Schenkeltheilen einer mittelstarken Ochsenhaut geschnittene Stücke. In dem ersten, der frischen Blöße, welche  $\frac{2}{3}$  bis  $\frac{3}{4}$  ihres Gewichtes Wasser enthält, wurden gefunden :

in kochendem Wasser lösliche Mineralbestandtheile	. . .	0,800
„ „ „ unlösliche „	. . .	0,167
Fettsubstanzen (in Schwefelkohlenstoff löslich)	. . . . .	1,058
Zellgewebe, welches von kochendem Wasser nicht angegriffen wird		3,080
in Leim verwandelbare Substanz (als Differenz)	. . . . .	95,895
		<hr/> 100,000.

Das Zellgewebe war fast vollständig im Schweizer'schen Reagens (2) (nicht in Ammoniak allein) löslich und

(1) Ann. chim. [4] XX, 309; im Ausz. Compt. rend. LXIX, 1809; Bull. soc. chim. [2] XIII, 379; Dingl. pol. J. CXCV, 466; Chem. Centr. 1870, 126; Chem. News XX, 321. — (2) Jahresber. f. 1857, 246; f. 1859, 217, 524.

**Gerberel.** wurde aus dieser Lösung durch Essigsäure wieder gefällt. Es enthielt gegen 15 pC. Stickstoff und gab Traubenzucker beim Behandeln mit sehr verdünnter Schwefelsäure. Die übrigen Stücke wurden der Elementaranalyse unterworfen, und zwar a) direct, b) nach dem fünf Wochen dauernden Schwellen und c) nach elfmonatlichem Verweilen in der Lohgrube, in welcher dreimal die Lohe erneuert wurde, also als fertiges Leder. (Alle Angaben beziehen sich auf bei 110° getrocknete Substanz, welche sehr hygroskopisch ist und deshalb in verschlossener Röhre gewogen wurde.) Die Verbrennungen ergaben :

	a)	b)	c)
Kohlenstoff	51,43	52,10	52,68
Wasserstoff	6,64	6,30	5,65
Stickstoff	18,16	15,31	9,07
Sauerstoff	23,06	25,99	31,67
Asche	0,71	0,80	0,93
	100,00	100,00	100,00.

Aus denselben zieht Mü n t z folgende Schlüsse. Die Haut, welche während des Schwellens theilweise gegerbt wird, nimmt durch dasselbe eine Substanz auf, welche reicher an Wasserstoff und ärmer an Sauerstoff als das Tannin ist, verliert aber eine beträchtliche Menge Fett (0,4 pC.). Beim Gerben wird ein Theil der Haut zersetzt; der ihm entsprechende Stickstoff geht in Ammoniaksalz über; sie fixirt Mineralsubstanzen und ein dem ihrigen beinahe gleiches Gewicht eines Körpers, welcher dieselbe Zusammensetzung hat, wie der aus der Lohbrühe aufgenommene. Diese berechnet sich 1) nach der Differenz zwischen a) und b), 2) nach der zwischen a) und c), wenn eine dem Stickstoffverlust entsprechende Hautmenge in Abzug gebracht wird, während 3) die Zusammensetzung des Tannins ist :

	1)	2)	3)
Kohlenstoff	54,72	54,56	52,42
Wasserstoff	4,41	4,71	3,56
Sauerstoff	40,87	40,73	44,02
	100,00	100,00	100,00.

Demnach verbindet sich die Haut nicht mit Tannin, <sup>Gerberel.</sup> sondern mit einem Derivat desselben, welches man als Gerbesubstanz bezeichnen kann.

Durch Mischung einer aus Haut dargestellten Leimlösung mit der zur Fällung gerade ausreichenden Menge Tannin wurde festgestellt, daß 100 Th. Leim nur 76,11 Th. Tannin aufnehmen. Es entsteht also eine Verbindung, deren Zusammensetzung eine ganz andere, wie die des fertigen Leders ist. Die Bestimmung und Analyse der Asche von 100 Th. frischer Blöße a), die von der wenig dicken Haut einer jungen Kuh und a<sub>1</sub>), die von sehr dicker Ochsenhaut stammte, so wie der fünf Wochen lang geschwellten b) und b<sub>1</sub>) und des fertigen, 15 Monate in der Lohgrube behandelten Leders aus beiden c) und c<sub>1</sub>) ergab :

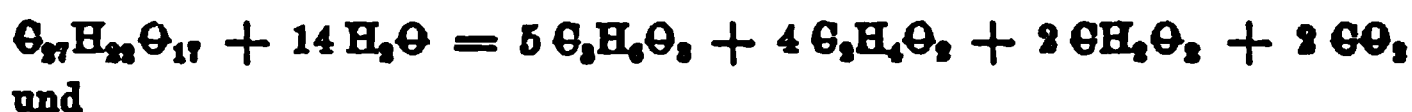
	a)	b)	c)	a <sub>1</sub> )	b <sub>1</sub> )	c <sub>1</sub> )
Asche . . . . .	0,6693	0,4870	0,9969	0,4670	0,3816	1,0191
Kieselsäure, in HCl löslich	0,0446	0,0015	0,0243	0,0311	0,0078	0,0263
Kalk . . . . .	0,1786	0,0271	0,1386	0,1212	0,0000	0,1588
Phosphorsäure . . . . .	0,0974	0,0721	0,3074	0,0892	0,0746	0,1463
Thonerde u. Eisenoxyd	0,0930	0,0464	0,0686	0,0704	0,0644	0,0959
Manganoxyd . . . . .	nicht best.	0,0015	0,0044	—	—	—
Chloralkalien . . . . .	0,1380	0,0644	0,4431	0,1102	0,0601	0,2997

Beim Schwellen vermindert sich die Menge aller Mineralbestandtheile der Haut, am Erheblichsten die der Kieselsäure; während des Gerbens werden dagegen fast eben so große, ja von Phosphorsäure und Alkalien noch größere Quantitäten aufgenommen, als vorher verloren gegangen waren. Die verwendete Eichenrinde enthielt in 100 Th. trockener Substanz :

	Asche	lösliche SiO <sub>2</sub>	CaO	PO <sub>5</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Chlor- alkalien
vor d. Verweilen							
in d. Lohgrube	5,4816	0,0218	2,9426	0,0814	0,1521	0,5688	1,0550
nach d. Verweilen							
in d. Lohgrube	5,4820	0,0224	3,2668	0,0483	0,1362	0,5067	0,7264

Die mineralischen Stoffe, deren Menge während des Gerbens in der Haut zunimmt, sind also dieselben, deren Menge in der Lohe abnimmt. Die Vermehrung des Kalkgehalts der letzteren erklärt sich aus dem des angewendeten

**Gerberel.** Wassers, welcher durch die Berührung mit der Rinde kleiner wird. Dasjenige Tannin der Rinden, welches die Haut nicht absorbiert, erleidet eine saure Gährung, welche bei Abschlufs der Luft stattfindet. Die Menge der gebildeten Säuren entspricht der des ungebunden bleibenden Tannins, und es lassen sich deshalb in der Lohbrühe, je nachdem die in die Gruben eingebrachte Haut schon mehr oder minder weit gegerbt war, wechselnde Quantitäten derselben nachweisen. Nach ihren relativen Mengen ordnen sich dieselben in folgende Reihe: Milch-, Essig-, Gallus-, Ameisen- und Kohlensäure. Ihre Entstehung wird durch folgende Gleichungen versinnlicht:



Die Gegenwart von Traubenzucker liefs sich nach Behandlung der Lohbrühe mit basisch-essigs. Blei durch Fehling'sche Lösung darthun; auch scheint etwas Propionsäure vorhanden zu sein und es dürfte durch diese der eigenthümliche saure Geruch der Gerbereien veranlafst werden.

**Leder.** H. Schwarz (1) bildet das Lederöl von Wiederhold, welches zum Erweichen hart gewordenen Leders dient, dadurch nach, dafs Er 16 Th. Oelsäure mit 2 Th. Alkohol von 90 pC. und 1 Th. concentrirter Schwefelsäure erwärmt, den entstandenen Oelsäureäther mit Wasser wäscht und mit dem gleichen Gewicht Fischthran mischt. Zur Verdeckung des Geruchs setzt man auf ein Pfund 4 bis 8 Grm. Nitrobenzol hinzu.

Nach R. Böttger (2) erhält man einen tief schwarzen Glanzlack für Leder- und Gummischuhe, wenn man 1 Th.

(1) Dingl. pol. J. CXCI, 400; Chem. Centr. 1869, 943; N. Jahrb. Pharm. XXXI, 345. — (2) Dingl. pol. J. CXCI, 176 aus Polyt. Notizblatt 1869, Nr. 1; N. Jahrb. XXXI, 48; Bull. soc. chim. [2] XII, 165.

schwarzes Pech und 2 Th. natürlichen Asphalt, beides <sup>Leder.</sup> gepulvert, in 4 Th. gutem Benzol (nicht Petroleumäther) bei mäßiger Wärme löst.

Nach Stubenrauch (1) wird sogenannte Lederlöthe dadurch hergestellt, daß man 10 Th. Schwefelkohlenstoff mit 1 Th. Terpentinöl mischt und darin so viel Gutta-percha löst, daß die Masse dickflüssig erscheint. Die zu vereinigenden Lederflächen müssen frei von Fett sein, was sich durch Auflegen eines Lappens und Pressen mittelst eines heißen Eisens erreichen läßt. Sie werden nach dem Bestreichen mit der angegebenen Masse so lange einem Druck ausgesetzt, bis das Bindemittel trocken geworden ist.

R. Böttger (2) stellt die bekannten Mittel zur Ent- <sup>Färberei.</sup> fernung verschiedenartiger Flecken aus ungefärbten leinenen <sup>Entfernung</sup> und baumwollenen Geweben zusammen. Er empfiehlt zur <sup>von Flecken.</sup> Vertilgung von Rostflecken die damit behafteten Stellen in siedendheiße gesättigte Sauerkleesalzlösung einzutauchen und dann mit recht feinem Zinnstaub zu bestreuen.

A. Spirk (3) beschreibt einen Apparat zum Befestigen <sup>Beizen, Ver-</sup> von essigs. Eisenoxyd oder Thonerde auf Baumwollgeweben. <sup>dieckungs-</sup> Letztere verweilen nach dem Bedrucken 15 bis 20 Minuten <sup>mittel.</sup> in demselben, einem geschlossenen, durch Dampf auf 35 bis 40° erhitzten Raum, wodurch die Bildung basischer, in Wasser unlöslicher Salze bewirkt wird.

Collas (4) hat sich die Anwendung phosphors. Salze als Beize für Färberei und Zeugdruck patentiren lassen. Er nimmt Garne oder Stoffe durch die schwache Lö-

(1) Dingl. pol. J. CXCI, 422; N. Jahrb. Pharm. XXXI, 187. —

(2) Dingl. pol. J. CXCI, 426; Jahresber. d. phys. Vereins zu Frankfurt a. M. 1867—1868, 66; J. pr. Chem. CVII, 50; N. Rep. Pharm. XVIII, 498. — (3) Dingl. pol. J. CXCI, 318. — (4) Monit. scientif. XI, 672; Dingl. pol. J. CXCIV, 358.

Beizen, Ver-  
dickungs-  
mittel.

sung eines phosphor. Salzes in gleichzeitig mit dem Farbstoff in Flüssigkeit auf der Faser niederschlagen. Auch können sich Lösungen von phosphor. in gefällten Zustände, als Gallerte, bilden, oder, nach Zusatz von L. unlöslicher Farben auf Gewebe schläge verlieren durch Trocknung und werden dadurch unlöslich.

Manin oder Monin? d. J. beschreibung folgende Zusammensetzung, welche besonders für die Seide, in wässrigen Lösungen erfolgt, geeignet ist: Eisen, 1 Th. schwefels. Thonerde, Zinnsalz,  $\frac{1}{2}$  Th. essigs. Thonerde.

G. Wegelin (2) führt in seinen von Schwefel-, Phosphor- und Arsenmolybdän- und phosphorwolframsäuren an. Er empfiehlt für Anilinfarben Zinn-Schwefelnatrium, da nach Säure aus diesem ausscheidende Zweifelsäure dieselben farbige Lacke bildet.

Nach Swann's (3) Patent von Anilinfarben mit Gummi als Appretur dient, dadurch fixirt werden, dieselben mit 1 Th. fünfprocentiger

A. Dollfus (4) fand bei chroms. Ammoniak im Kattundruck mit dem Kalisalz, keine Vortheile, sondern dasselbe leisten.

(1) Monit. scientif. XI, 1097;

(2) Monit. scientif. XI, 779. — (3) Moniteur des fils et des tissus durch Nr. 22. — (4) Dingl. pol. J. CXCIV, 1. heft XXXVIII, 879.



E. Lénfsen (1) stellte Versuche über das Beschweren der Seide mit sogenanntem salpeters. Eisen (2) an. Die verwendete chinesische Seide verlor durch Trocknen bei 100° 10,2 pC., durch das Degummiren (vierstündiges Kochen mit 1 Th. Marseiller Seife auf 4 Th. Seide) 12,48 pC. Sie wurde zwei Stunden mit salpeters. Eisen von 20° Bé. bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, dann ausgewaschen, in ein warmes Seifen-Sodabad gebracht, wieder gewaschen und in einem angesäuerten Bade von Ferrocyankalium kalt digerirt. Gewaschen und bei 100° getrocknet hatte die Seide durch diese Procedur 4 pC. an Gewicht wieder gewonnen. Sie wurde nun abermals in salpeters. Eisen gebracht, gewaschen, mit siedender Catechulösung (auf 1 Th. Seide 1 Th. gelber Catechu) behandelt und im Blauholzbad unter Seifenzusatz fertig gefärbt. Die Gewichtszunahme durch diese Behandlung betrug 19,6 pC. Der ganze Verlust, 22,68 pC., wurde also durch die Zunahme (im Ganzen 23,6 pC.) wieder ausgeglichen und durch Wiederholung der Operationen kann sogar ein Uebergewicht von 23 pC. erlangt werden.

Beizen, Verdickungsmittel.

C. Dreyfus (3) hat sich ein Verfahren zum Fixiren mit Casein verdickter Farben patentiren lassen. Dieses besteht darin, daß die Stoffe zuerst durch eine Lösung von essigs. Kalk von 3 bis 5° Bé. genommen und getrocknet werden, wodurch eine Verbindung der Faser mit basischem Kalksalz entsteht. Die Farben werden mit einer ammoniakalischen oder sonstigen Caseinlösung versetzt, auf gewöhnliche Weise aufgedruckt und dann gedämpft oder getrocknet.

Nach D. Gantillon's Patent (4) lassen sich Stoffe auf ihren beiden Seiten verschieden färben, wenn dieselben mit Hülfe von essigs. Thonerde wasserdicht gemacht sind. Doch muß die Appreturmasse der aufzudruckenden Farbe beigemischt werden.

(1) Zeitschr. anal. Chem. VIII, 821. — (2) Vgl. diesen Jahresber. S. 1058. — (3) Monit. scientif. XI, 776. — (4) Monit. scientif. XI, 777.

J. Mc. Kean und  
massen patentirt worden  
Kalk, Dextrin und Fe

Jeanolle's (2) pa  
wird durch Mischung te  
vitriol und Eiweisskörp  
z. B. Kastanienholzextr  
Durch das Kupfersalz  
entstehende dunkle l  
Wasser unlöslichen Fi  
des Stoffes erhöht.

**Farben.**

Barreswil (3)  
Echtgrau-Färben von B  
wird hauptsächlich bei  
und besteht darin, daß  
gewünschten Farbe, m  
von salpeters. Quecksil  
Schwefelkalium getauch  
quecksilber widersteht  
Chlors.

E. Wolffensteir  
färben wollener Krim  
Bronzefarben auf dem  
Plüsch und von Carr

Derselbe (5) empfi  
färben der Wolle das e  
ziehen von Quercitron.

(1) Dingl. pol. J. CXCI  
Nr. 19. — (2) Dingl. pol. J.  
1869, Nr. 17. — (3) Dingl. po  
Juni 1869, 885; Chem. C  
(4) Dingl. pol. J. CXCI, 84  
Nr. 22 u. 23; Dingl. pol. J.  
Dingl. pol. J. CXCI, 521 u  
pol. J. CXCI, 841 aus Mus

Abkühlen des Decoctes in Form eines leichten gelben Pulvers dargestellt wird.

C. Delique (1) färbt Seinem Patent zufolge Holz tief schwarz durch einmaliges Eintauchen desselben in eine Mischung essigs. Lösungen von Eisen, Campecheholzextract und Galläpfelauszug. Er vereinigt also die verschiedenen Beizen, die bis jetzt getrennt angewendet wurden, zu einer.

Nach Maistre (2) reducirt nicht entfettete Wolle in <sup>Indigo.</sup> alkalischem Wasser suspendirten Indigo bei einer ungefähr 40° betragenden Temperatur. Sie kann demnach ohne jede Küpe vollkommen echt gefärbt werden, aber freilich nur mit Aufwand beträchtlicher Zeit.

J. Lightfoot (3) bereitet reducirtes Indigotin in Teigform zum gleichzeitigen Aufdrucken von Blau und Grün mit den Beizen für Krappfarben auf Baumwoll- und Leinengewebe nach folgendem, ihm patentirten Verfahren. Er zerreibt 1 Kil. Indigo mit Wasser, fügt 1 Kil. Zinnchlorür und 8 Liter Natron- oder Kalilauge von 20 bis 23° Bé. hinzu und bringt das Gemisch in einem kupfernen Kessel in 30 Minuten zum Kochen. Er setzt dann 8 Liter siedendes Wasser hinzu, läßt erkalten, gießt in 24 Liter kaltes Wasser, welches 0,4 Kil. Zucker oder 0,8 Kil. Melasse enthält, und fällt durch Salz-, Schwefel- oder Essigsäure (am Besten durch 6 Liter einer Essigsäure von 6° Bé.). Der Niederschlag, welcher 8 Liter Teig liefert, wird auf ein tiefes conisches Filter gebracht und nach dem Ablaufen der Lösung mit 2,4 bis 3,2 Kil. Gummi zusammengerührt. Um eine grüne Druckfarbe zu erhalten giebt man 1,6 Kil. salpeters. und ebensoviel essigs. Blei hinzu. Die bedruckten Zeuge müssen durch eine 25° warme Wasserglaslösung von 6° Bé. oder eine solche von kohlen. Kali von 14° Bé. genommen und mit kaltem Wasser gespült werden. Das

(1) Monit. scientif. XI, 778. — (2) Monit. scientif. XI, 70. — (3) Dingl. pol. J. CXCH, 140 aus Armengaud's Génie industriel, März 1869, 130; Bull. soc. chim. [2] XII, 343.

Grün wird in einer auf 35° erhitzten Lösung von 10 Grm. doppelt-chroms. Kali in der gewöhnlichen Weise mit Krapp, und der weisse Grund gebleicht.

**Krappfarben.**

Jenny (1) veröffentlicht eine Abhandlung über die Türkischrothfärberei, aus der ein Auszug vorliegt. Nach diesem widerspricht der bisherigen Annahme, dass in der Oel während der verschiedenen oxydiren, so dass diese nach diesem Zweck haben, eine sehr feine Zerteilung zu führen, welche sein Eindringen in die Faser ermöglicht. Trotzdem soll am Anfang die Thonerde nur zerderschlagen werden, eine aus Fein- und Zinnoxid, Purpurin und Alizarin bilden, welche ihr Feuer dadurch erhalten, mit reinem Alizarin gebleicht wird.

P. Schützenberger (2) stellt eine Meinung über die Anwendung der Krapp dar, nach der die Ansicht aus, dass die Menge der erzeugten Farben der Menge von Krapp proportional sei, welche übrig bleibt, nachdem der Wasserstoff entsprechend abgezogen wird.

A. Spirk (3) ist es mit Feinlin (4) als Beizen empfohlen und Uran gelungen, durch Krapp Thonerde imprägnirten Baumwollschwarz gleichzeitig Flohbraun, H

(1) Bull. soc. chim. [3] XI, 395 aus 1868, 747. — (2) Monit. scientif. XI, 8 157. — (4) Jahresber. f. 1868, 985.

u. s. w. zu erzeugen. Er beschreibt die Zusammensetzung <sup>Krappfarben.</sup> der verschiedenen, von Ihm benutzten Druckfarben und das bei Anwendung derselben einzuhaltende Verfahren.

C. Köchlin (1) giebt eine Methode an zur Wiedergewinnung des Krappextractes aus verdorbenen Walzendruckfarben. Letztere verändern sich schnell, besonders durch die Einwirkung der Essigsäure auf die Abstreichmesser, welche in wenig Stunden so viel Eisen in die rothen Farben bringt, daß diese unbrauchbar, oder höchstens, durch Zusatz von Eisenbeize, für Granatbraun verwendbar werden. Erhitzt man nun 10 Liter dieser Farben, welche im Liter 300 Grm. Pernod'sches Extract (2) enthalten, zwei Stunden lang im Wasserbade mit 3 Liter Schwefelsäure von 66° Bé., so erhält man durch nachheriges Decantiren mit Wasser allen Farbstoff wieder in reinem, anscheinend völlig unverändertem Zustand.

Scheurer-Rott (3) spült die mit Krappfarben bedruckten Stoffe, um Verlust an Farbstoff durch das Waschen zu verhüten, in Wasser, worin Kreide oder Thonerdehydrat suspendirt ist. Diese Zusätze absorbiren den frei werdenden Farbstoff, verhindern, daß derselbe in den weissen Grund eindringt, und reißen ihn beim Stehen zu Boden. Der Niederschlag wird mit Schwefel- oder Salzsäure in der Wärme behandelt und nach der Entfernung der gelösten Erden und Verdickungsmittel durch Auflösen in Aetznatron, Filtriren und Fällen durch Säure gereinigt.

C. Graebe und C. Liebermann (4) haben Sich die <sup>Künstliches Alizarin.</sup> weiter oben (S. 491) angegebenen Methoden der Darstellung von Alizarin aus Anthracen patentiren lassen. Aus

(1) Dingl. pol. J. CXCI, 820 aus Bull. soc. indust. de Mulhouse 1868, 841; Bull. soc. chim. [2] XI, 271. — (2) Jahresber. f. 1867, 958. — (3) Dingl. pol. J. CXCI, 821 aus Bull. soc. indust. de Mulhouse 1868, 980; Bull. soc. chim. [2] XI, 272. — (4) Monit. scientif. XI, 384, 465; Bull. soc. chim. [2] XI, 516; Dingl. pol. J. CXCHII, 140; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 504.

iesem Grunde bespricht Greif Anthracens. Die bei der Thee zehenden Anthteile werden auf racht und nach dem mehrere T en Abtropfen zwischen warme rhält harte, trockene, schmutz eich an Anthracen sind und d eichtem Theeröl ein fast weiß leibt in dem abgelaufenen Schw uch durch Erhitzen der weiche estillieren lässt sich Anthracen, und zwar in leicht z einigendem Zustande gewinnen, wenn eben so verfahren ird, wie es bei der Sublimation des Salmiaks üblich ist. Die Ausbeute ist sehr wechselnd, doch wird es nach reiff's Ansicht nicht schwer halten, zur Alizarinfabri ation hinreichende Mengen zu erlangen.

J. Brönnner und H. Gutzkow (2) stellen nach Anabe Ihres Patentes Anthracen durch Destillation von asphalt oder Steinkohlenpech in überhitztem Wasserdampf ar. Dasselbe wird mit Oxydationsmitteln, am Besten mit alpetersäure von geeigneter Concentration (1,3 bis 1,5 pec. Gew.), behandelt, dann mit Wasser gewaschen und 1 Schwefelsäure gelöst mit salpeters. Quecksilberoxydul usammengebracht. Letzteres soll durch alle anderen lauerstoff abgebenden Substanzen ersetzt werden können. Das Product enthält zwei Farbstoffe, Alizarin und einen em Purpurin ähnlichen, und kann in den verschiedensten üssigkeiten gelöst werden. Um eine reichlichere Fö ldung zu bewirken behandelt man dasselbe vor dem ssen mit einem Alkali, fällt durch Säure, und urch Krystallisation oder Sublimation.

Meister, Lucius und Comp. in Höchst fabi

(1) Dingl. pol. J. CXCHII, 511; Chem. News XX, 2

2) Monit. scientif. XI, 851, 865; Dingl. pol. J. CXCIIV, 850.

ebenfalls, jedoch nach einem geheim gehaltenen Verfahren, künstliches Alizarin. P. Alfraise und C. Köchlin (1) haben dieses Präparat untersucht und gefunden, daß dasselbe in seinem Verhalten wesentlich von dem des Krappalizarins abweicht. Ersterer schlägt deshalb vor, ihm, als einem weder aus Alizarin noch Purpurin bestehenden, aber beiden ähnlichen Körper den Namen Alizapurin zu geben.

P. Bolley (2) erhält jedoch ganz andere Versuchsergebnisse, welche ihn zu der Ueberzeugung führen, daß in dieser Substanz gewöhnliches Alizarin, und zwar als Hauptbestandtheil vorhanden ist. Auch E. Kopp (3) hat durch eine Reihe von Reactionen dargethan, daß die Eigenschaften des künstlichen Alizarins mit denen des natürlichen fast vollständig übereinstimmen.

Ein J. M. E. Poulain (4) ertheiltes Patent betrifft Anilinfarben. die Herstellung von Chloranilin und Chlortoluidin, so wie die Anwendung derselben zur Erzeugung verschiedener Farbstoffe. Benzol wird durch Chlor unter Mithülfe von etwas Jod in Chlorbenzol übergeführt, aus dem Rohproduct durch Destillation das Monochlorbenzol abgeschieden, nitriert und dann mit Essigsäure und Eisen behandelt. Nach Zusatz von Alkali destilliert im Dampfstrom das gebildete Chloranilin ab und auf gleiche Weise wird aus Toluol Chlortoluidin erhalten. Durch Erhitzung von 1 Th. des ersteren mit 2 Th. des letzteren und einer kleinen Menge käuflichen Anilins gewinnt man salzs. Rosanilin; bei Umkehrung des Mengenverhältnisses Mauvanilin. Chloranilin mit etwas Anilin erhitzt liefert schieferblaues Violanilin, Chlortoluidin unter gleichen Umständen gelbes Chrysoluidin. Durch Einwirkung von Brom- oder Jodmethyl

(1) Monit. scientif. XI, 873, 915. — (2) Monit. scientif. XI, 1065 aus Schweiz. pol. Zeitschr. XIV, 145; Dingl. pol. J. CXCIV, 77; Bull. soc. chim. [2] XII, 503. — (3) Monit. scientif. XI, 1138. — (4) Monit. scientif. XI, 1096, 1136; Bull. soc. chim. [2] XII, 501; Dingl. pol. J. CXCIV, 453.

**Anilinfarben.** oder Aethyl auf Chlo entstehen Methyl- c welche, nach der E Brom- oder Jodwass zur Darstellung ver kann sowohl durch wie auch durch Behandlung mit chlora. oder chroms. Kali bei Gegenwart von schwefels. Kupfer bewerkstelligt werden.

E. C. P. Ulrich (1) will nach Seiner Patentbeschreibung einen neuen scharlachrothen Farbstoff dadurch erhalten, daß Er entweder 4 Th. essigs. Rosanilin mit 3 Th. salpetrigs. Blei erhitzt, in Wasser löst und mit Schwefelsäure von Blei befreit, oder gleiche Theile von Perkin'schem Violett, irgend einer Säure und Wasserstoffsuperoxyd oder einem anderen Oxydationsmittel kocht. Zur Abscheidung des Farbstoffs werden die Lösungen mit Kochsalz gesättigt. Löst man denselben in Alkohol, setzt Jodäthyl oder Jodmethyl hinzu, und erhitzt in einem geschlossenen Gefäße, so soll ein Rosafarbstoff entstehen.

**Anilinroth.** P. Schützenberger (2) berichtet über Coupier's Verfahren zur Fabrikation von Anilinroth ohne Arsensäure. Dasselbe besteht in der Behandlung von reinem oder mit Toluidin vermischem Anilin mit Nitrotoluol oder letzteres enthaltendem Nitrobenzol, Salzsäure und kleinen Mengen von metallischem Eisen bei einer geeigneten Temperatur (etwa 200°). Das entstehende Roth ist mit dem gewöhnlichen identisch, bei der Anwendung von Anilin und Toluol nähert sich sein Farbeton dem des Fuchsin, bei der von Toluidin spielt das Roth ins Violette und die Ausbeute ist

(1) *Monit. scientif.* XI, 674; *Dingl. pol. J.* CXIV, 521. —

(2) *Dingl. pol. J.* CXCI, 479 aus *Bull. soc. indust. de Mulhouse* 1868, 925; *Zeitschr. Chem.* 1870, 82; *Chem. Centr.* 1869, 555; *N. Jahrb. Pharm.* XXXI, 186; *Monit. scientif.* XI, 292; *Bull. soc. chim.* [2] XI, 269; *J. pharm.* [4] IX, 414; vgl. Coupier's Darstellung von Toluidinroth, *Jahresber. f.* 1866, 901.



mindestens eben so groß, wenn nicht größer, wie die mit <sup>Anilinroth.</sup> Hülfe von Arsensäure erhaltene.

Versuche, welche Greiff (1) nach diesen Angaben machte, ergaben wenig günstige Resultate, da neben Roth viel schmutziges Violett gebildet wurde und durch theilweise Zersetzung des Nitrobenzols bedeutende Mengen unlöslicher, harziger und huminartiger Substanzen entstanden.

C. Zulkowsky (2) macht Mittheilungen über die Anwendung des Fuchsins zum Scharlachfärben von Wolltuch. Diese gelingt nur in ganz verdünnten Lösungen, da in concentrirten die Fäserchen stellenweise mit einem bronzeartigen Ueberzug versehen werden, welcher ein Rosanilinsalz des aufgefärbten gelben Farbstoffs, z. B. der Pikrinsäure oder des Naphtalingelbs ist, und mit Hülfe alkalischer Färbeflotten, da diese allein im Stande sind, der Wolle eine feurige und satte Farbe zu ertheilen. Man muß deshalb das Tuch mit Kreuzbeerextract oder Flavin grundiren und dann in einer auf 50 bis 60° erwärmten Lösung von 0,145 Th. Diamantfuchsin und 1,7 Th. krystallisirter Soda in 1000 Th. Wasser ausfärben. Da das Fuchsin durch Pressen bei zu hoher Temperatur nachdunkelt, müssen die Pressplatten mit Dampf von geringer Spannung erwärmt werden.

M. Reimann (3) läßt die eben erwähnte Bildung von Rosanilinpikrat nicht als Grund der Unmöglichkeit zu, Scharlach aus Pikrinsäure und Fuchsin zu erzeugen. Er sucht diesen ausschließlic in unserer Gewohnheit, im Scharlach einen Antheil unzerlegbares Orange zu sehen, welches in dem mit Pikrinsäure hergestellten nicht vorhanden sein kann.

(1) Dingl. pol. J. CXCH, 248. — (2) Dingl. pol. J. CXCH, 142; Bull. soc. chim. [2] XII, 329; Monit. scientif. XI, 696. — (3) Dingl. pol. J. CXCH, 328; Bull. soc. chim. [2] XII, 330.



der Wolle das gleiche Gewicht des angewandten Teigs 30procentiger Natronwasserglaslösung zuzusetzen. Er räth, das nach mehreren Operationen mit Farbstoff gesättigte Entwicklungsbad (dessen Zusammensetzung Peters angegeben hat) zu filtriren, mit Ammoniak zu neutralisiren und nach Zugabe von Wasserglas als Färbeflotte zu gebrauchen.

Bloch (1) stellt Anilingrau durch bis zum beginnenden <sup>Anilingrau.</sup> Steigen fortgesetztes Erhitzen von 1 Th. Anilin mit 5 Th. flüssiger Arsensäure her. Das Rohproduct wird mit einer kochenden Mischung von 20 Th. Wasser und 5 Th. Salzsäure behandelt, dann filtrirt und das Ungelöste erst mit Wasser, dann mit schwacher Sodalösung ausgewaschen. Zur Auflösung des trockenen Farbstoffs dient Alkohol, welcher mit  $\frac{1}{10}$  Schwefelsäure versetzt ist; Wolle oder Seide färben sich direct durch sehr geringe Mengen desselben.

E. G. P. Thomas (2) giebt eine Anweisung zum <sup>Anilin-schwarz.</sup> Schwarzfärben von Wolle und Baumwolle mit Anilin, welche von der von Persoz (3) veröffentlichten nur darin abweicht, daß der Beize eine doppelt so große Menge von chroms. Kali und Kupfervitriol, aber nur halb so viel Schwefelsäure zugesetzt und das 40° warme Anilinbad (mit 40 Grm. oxals. Anilin im Liter) mit einem Ueberschuß von Oxalsäure versehen wird.

Gonin und Glanzmann (4) erhielten ein Patent auf folgende Mischung, welche als Druckfarbe angewendet echtes Schwarz auf Seide und Wolle erzeugen soll: 1000 Grm. Gummilösung, 100 Grm. chlors. Kali, 100 Grm. Salmiak, 250 Grm. salzs. Anilin, 125 Grm. salpeters. Anilin von 50° Bé. Nach gänzlicher oder theilweiser Weglassung

(1) Monit. scientif. XI, 71. — (2) Dingl. pol. J. CXCI, 86 aus Technologiste, September 1868, 685. — (3) Jahresber. f. 1867, 965. — (4) Monit. scientif. XI, 802, 469; Bull. soc. chim. [2] XI, 265; Dingl. pol. J. CXCI, 174.

Anilin-  
schwarz.

des Verdickungsmittels sollen die Mengenverhältnisse der übrigen Substanzen auch für die Färberei geeignete sein.

J. Higgin (1) wendet jetzt statt der chroms. Salze, die Er früher (2) benutzte, um Anilinschwarz darzustellen, die Chloride von Eisen oder Chrom und statt des schwefels. Kupfers die Sulfocyanverbindung an. Erstere sollen ermöglichen, reines Anilin an die Stelle des salzs. oder weins. Salzes zu setzen, und letzteres soll das Beginnen der Oxydation vor dem Drucken und Trocknen der Farbe verhindern.

Ch. Lauth (3) liefs Sich ein Verfahren zum Färben und Bedrucken aller Pflanzen- und Thiersubstanzen mit Anilinschwarz patentiren. Nach demselben werden Baumwolle, Leinwand, Hanf, Holz u. s. w. zuerst mit concentrirter Mangansalzlösung gebeizt; getrocknet und mit einem Alkali behandelt, dann der Luft ausgesetzt, um das abgeschiedene Manganoxydul höher zu oxydiren (was auch mit Hülfe von Chlorkalk geschehen kann) und nach dem Waschen in ein aus 1 Liter Wasser, 50 Grm. Anilin und 100 Grm. Salzsäure bestehendes Bad gebracht. Die erzeugte, Anfangs grüne Farbe, geht durch Behandlung mit Alkalien oder Seife in eine tief schwarze über, deren Intensität durch saures chroms. Kali noch verstärkt wird. Auf Wolle, Seide, Leder, Haaren, Federn, Elfenbein u. s. w. ruft man den Niederschlag von Manganoxyd durch Eintauchen in eine Lösung von mangans. oder übermangans. Alkali hervor, verfährt aber im Uebrigen wie angegeben wurde. Durch Aenderungen der Concentration der Beize und des Färbebades, dem auch andere Basen, wie Toluidin, Cumidin, Naphtylamin zugesetzt werden können, lassen sich grau-blaue und braun-violette Töne erhalten.

J. Persoz (4) spricht die Ansicht aus, dafs Anilin-

(1) Monit. scientif. XI, 600; Dingl. pol. J. CXCH, 98. — (2) Jahresber. f. 1867, 965. — (3) Monit. scientif. XI, 775; Dingl. pol. J. CXCH, 522. — (4) Monit. scientif. XI, 878.

lösungen von der oben angegebenen Concentration für die Färberei zu kostspielig seien.

Nach Blumer-Zweifel's (1) Patent läßt sich da-<sup>Anilinblau.</sup> durch, daß in den zur Darstellung von Anilinschwarz dienenden Mischungen das Kupfersalz durch eine Eisenverbindung ersetzt wird, ein dem Indigo ähnliches Blau erhalten. Zum Druck sollen folgende Mengenverhältnisse geeignet sein : 1 Liter Wasser, 100 Grm. Stärke, 40 Grm. chlors. Kali, 3 bis 4 Grm. schwefels. Eisen, 10 Grm. Salmiak und 60 Grm. salzs. oder weins. Anilin. P. Bolley (2) ist durch dieses Verfahren zu guten Resultaten gelangt.

P. Guyot (3) versuchte Stark's (4) Tyralin darzu-<sup>Lydin.</sup> stellen, fand jedoch, daß durch die geringfügigsten Abänderungen des von jenem angegebenen Verfahrens zwischen Blau und Rothviolett schwankende Farbentöne entstehen. Er gelangte auf folgende Weise mit Sicherheit zu einem gleichförmigen Product, einem schönen Violett, welches Er Lydin nennt. 100 Grm. Anilin werden mit 100 Grm. rauchender Salzsäure vermischt, welche vorher mit 120 CC. destillirtem Wasser verdünnt wurde. Dieses Gemisch gießt man in eine Lösung von 90 Grm. rothem Blutlaugensalz in 850 CC. Wasser, kocht 1½ Stunden, läßt erkalten und wäscht den gebildeten Niederschlag durch Decantiren. Derselbe wird in einer wässerigen, fast gesättigten Lösung von Oxal- oder Weinsäure aufgelöst. Durch Eindampfen erhält man ein teigartiges, in Wasser lösliches Product, welches durch Alkalien gefällt wird und mit Hülfe von Alkohol oder Holzgeist gereinigt werden kann. Die Mutterlaugen liefern beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure, wenn sie vorher mit Oxalsäure ge-

(1) Monit. scientif. XI, 802, 468; Bull. soc. chim. [2] XI, 266. —

(2) Dingl. pol. J. CXCI, 174 aus Schweiz. pol. Zeitschr. XIV, 71. —

(3) Compt. rend. LXIX, 829; Monit. scientif. XI, 1054; Dingl. pol. J. CXCV, 154; Zeitschr. Chem. 1869, 734; Chem. News XX, 201. —

(4) Jahresber. f. 1862, 695.

**Lydin.** sättigt werden, eine grüne Lösung, aus welcher Alkalien ein violettes Pulver niederschlagen, welches zwar weniger schön ist, als das Lydin, aber dieselben Eigenschaften besitzt. Unterschweifigs. Natron fällt den Farbstoff mit hell violett-blauer Farbe, Thonerde bildet einen rothvioletten Lack; Seide und Wolle werden direct, Baumwolle nach dem Beizen mit Thonerde gefärbt und die erzeugten Farben durch kohlen. Alkalien und Ammoniak nicht verändert. Das reine Lydin bildet ein in Wasser unlösliches Pulver, welches wenig löslich in Aether und Benzol ist. Da dasselbe sehr leicht von fetten Säuren gelöst wird, kann man mit seiner Hülfe Verfälschungen von Oelen mit Oelsäure erkennen. Mit alkoholischer Lösung gefärbter Traubenzuckersyrup gleicht dem aus Maulbeeren hergestellten vollkommen; doch wirkt das Lydin giftig, wenn es genossen wird, oder in directe Berührung mit dem Blute kommt.

**Marron,  
Vesuv.**

R. Knosp (1) bringt zwei neue Farbstoffe in den Handel, von welchen der erste, das Marron, angeblich ein Oxydationsproduct der höheren Homologen des Anilins und Toluidins, Wolle und Baumwolle kastanienbraun, der zweite, das Vesuv, diese sowohl, wie auch Seide orange-gelb bis lebhaft braun färbt. Die mitgetheilten Anleitungen zum Gebrauch beider weichen kaum von den für Fuchsin und andere Anilinfarben üblichen ab.

**Naphtalin-  
scharlach.**

Das von A. Clavel (2) beschriebene Verfahren der Darstellung eines rothen Farbstoffs durch Einwirkung von Phtalamin auf ein Naphtylaminderivat rührt, wie Scheurer-Kestner (3) berichtet, ursprünglich von Schriendl in Wien her. Nach demselben wird ein braunes krystallisirbares Pulver erhalten, welches in kochendem Wasser

(1) Dingl. pol. J. CXCH, 341, 427 aus Musterzeitung für Färberei 1869, Nr. 8 u. 9. — (2) Jahresber. f. 1868, 991. — (3) Dingl. pol. J. CXCH, 513 aus Bull. soc. indust. de Mulhouse XXXIX, 141, 143; Monit. scientif. XI, 462.

und in Alkohol löslich, in kaltem Wasser dagegen fast unlöslich ist. Die Lösungen zeigen Dichroismus in hohem Grade; sie werden sowohl durch Säuren, wie durch Alkalien gefällt und durch Zink und Salzsäure entfärbt. Concentrirte Schwefelsäure bildet eine olivenfarbige Lösung, welche durch Verdünnen mit Wasser erst gelb, dann orange und roth gefärbt wird, bei Zusatz von viel Wasser jedoch den Farbstoff als violettes Pulver ausfallen läßt. Derselbe liefert auf Seide eine der mit Safflor erzeugten ähnliche Farbe, ein Violettrosa mit orangefarbenem Schimmer. Durch Bedrucken von Wolle und insbesondere von Baumwolle werden aber, wie Brandt erprobte, weniger schöne und lebhaftere Farben erhalten, wie mit Hülfe von Fuchsin.

Rave (1) will den Farbstoff aus Sandel- oder Kalliaturholz dadurch in Extractform bringen, daß Er zunächst (analog dem Verfahren bei der Garancinfabrikation) das Holzpulver mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, dann wiederholt mit alkalihaltigen Flüssigkeiten auszieht und die gewonnenen Lösungen entweder eindampft oder durch Säurezusatz fällt. Sandelroth.

P. Champion (2) beschreibt nach eigener Anschauung die Bereitung des bekannten, von China aus in den Handel gelangenden Materials zum Grünfärben der Seide. Chinesisches Grün. Die Rinde verschiedener Rhamnusarten wird mit einem Messer von den Zweigen abgelöst, in Eisenkesseln mehrere Stunden lang mit Wasser gekocht und dann sammt der Flüssigkeit in Thonkrüge gebracht. Nach dem Stehen über Nacht filtrirt man mit Hülfe von Bambuskörben und versetzt das Filtrat mit schwacher Sodalösung (?), welche durch Auslaugen der Asche von Oelkuchen erhalten wird, bis seine ursprünglich braune Färbung in eine sehr dunkle übergegangen ist. Dasselbe wird nun zum Tränken großer

(1) Monit. scientif. XI, 471; Bull. soc. chim. [2] XI, 517. —

(2) Monit. scientif. XI, 1125; vgl. diesen Jahresber. S. 1018, Anmerk. 1.

Chinesisches  
Grün.

Stücke von Baumwollenzeug vor dem Abtropfen auf Rasenplätzen Wirkung hellen Sonnenscheins bleibt die Fabrikation auf wegschränkt. Licht und Feuchtigkeit herbeizuführen, welche die braun umwandelt; jedoch geschieht dies auf der zugekehrten Seite, während die andere sich sehr wenig färbt. Man wäscht das Ausbreiten der Gewebe 10- bis 20mal eine große Menge des grünen Farbstoffes wird in besonderen Fabriken durch Kochen in kochendes Wasser von der Syrupdicke verdampft, auf Papier an der Luft getrocknet. Um sich die Chinesen den Farbstoff in Wasser zu einem feinem Brei und vermischen dies mit einer tief gelben Abkochung. Die Seide wird wiederholt in diesem schendurch aber kräftig auf einem eigenen Tisch geklopft und schließlich

Chinesisches  
Tusche.

Derselbe giebt ferner auch die Herstellung der Tusche. Aus dem Verbrennen von Schweinefett gewonnenen Ruß (ersterer für die geringeren Sorten) und aus Lösung. Dieselben werden erhitzt mit Harzöl versetzt und zu einem wasser verarbeitet. Der durch anhalten bei 60° hinreichend verdickten Masse Geruch durch Borneocampher erhält nach mehrtägigem Liegen in einfachen Holzformen, nach der Asche erweicht ist, und wird die Bürste mit einer dünnen Schicht überzogen.



R. Böttger (1) stellt eine schwarz aus der Feder <sup>Copirtinte.</sup> fließende Copirtinte dadurch her, daß Er 1 Unze Campecheholzextract und 2 Drachmen krystallisirter Soda in 8 Unzen destillirtem Wasser unter Erwärmen löst und unter starkem Umrühren 1 Unze Glycerin von 1,25 spec. Gewicht, 15 Gran in Wasser gelöstes neutrales chroms. Kali und den Schleim von 2 Drachmen fein gepulvertem arabischem Gummi zusetzt. Die mit derselben gemachten Schriftzüge liefern noch nach langer Zeit beim Ueberstreichen mit einem Falzbein oder dem Daumennagel scharfe Copien auf weißem Schreibpapier, doch nicht mit Hülfe der gewöhnlichen Presse.

F. Rotter (2) in Amberg fabricirt aus Glimmer so- <sup>Glimmer-  
bronze.</sup> genannte Krystallfarben oder Brocate, die zur Färbung von Gelatine, Siegellack, Papier, Geweben, Glas-, Porcellan-, Metall- und Holzgegenständen dienen. Dieselben werden mit Hülfe zweckentsprechender Bindemittel befestigt, z. B. mit Glycerinleim (4 Th. Leim, 1 Th. Glycerin), Glycerinkleister (3 Th. Stärke, 1 Th. Glycerin), Sandarac-, Dammar-, hellem Copallack oder gewöhnlichem Oelanstrich.

C. O. Cech und L. Schneider (3) untersuchten diese Brocate, welche (auch in Wien und London) dadurch hergestellt werden, daß man Kaliglimmer in Pochwerken zerkleinert, mahlt, mit Salzsäure auskocht und nach dem Auswaschen färbt. Es ergab sich, daß zur Färbung folgende, zum Theil in Wasser lösliche Substanzen benutzt werden: Cochenille für Rosa, Fuchsin für Carmoisin, Fuchsin und Havannabraun für Hochroth, Hofmann's Violett für Violett, Berlinerblau für Hellblau, Anilinblau

(1) Jahresber. des phys. Vereins zu Frankfurt a. M. 1868—1869, 13; Dingl. pol. J. CXCL, 175; N. Jahrb. Pharm. XXXI, 43; Bull. soc. chim. [2] XII, 164; Monit. scientif. XI, 736. — (2) Dingl. pol. J. CXCL, 502 aus Bayerische Gewerbezeitung 1869, Nr. 4; Monit. scientif. XI, 607. — (3) J. pr. Chem. CVII, 291; Dingl. pol. J. CXCIII, 427; Chem. News XX, 203.

Glimmer-  
brunse.

oder Girard's Violett für  
Curcuma für Grün, Blauholz  
für Stahlblau, Rindenabsud  
Blauholz und Lackmus für S  
Silberbronze ist reiner Glimm

H. Cohn (1) erwähnt, d  
blaue Glimmerbrillen für Sch  
fertigen läßt, die ihre blaue  
Glimmerplatten befindlichen g  
danken. H. Schwarz (2) e  
den sogenannten Kupferlüster  
wenden, der wegen seines G  
dem Einbrennen über einer  
durchfallenden Licht schön hel  
ohne die Deutlichkeit des Sel

Sinnaber.

W. Artus (3) findet,  
Stubenmalerei häufig zur Erz  
kraft mit Bleiweiß verrieben w  
Braunwerden bekommt, durch  
Theil seines Gewichts Schw  
des Farbentons geschützt wei

Wolfram-  
farben.

F. Sacc (4) ließe sich d  
kanten E. Rousseau die H  
mittelst Wolframsäure patent  
von wolframs. Natron mit Me  
gen erhalten, von welchen die  
hellgrün, mit Chrom dunkelgrü  
Glühen blau, mit Zinnoxydul  
gelb ist, während die reine  
Farbe hat. Versuche (5) erg

(1) Dingl. pol. J. CXCH, 257  
Nr. 7. — (2) Dingl. pol. J. CXCIV,  
240 aus Vierteljahrschr. f. techn. Ch  
XI, 469; Bull. soc. chim. [2] XI,  
310; Monit. scientif. XI, 304; Instit

und unveränderliche wolframs. Baryt eben so gut deckt, wie Bleiweiß und sich in der Wasserfarben- und Oelmalerei, so wie in der Chromolithographie verwenden läßt.

C. Puscher (1) empfiehlt für wasserdichte Anstriche <sup>Schellack-  
anstrich.</sup> eine Lösung von 3 Th. Schellack in 1 Th. Salmiakgeist und 6 bis 8 Th. Wasser. Man läßt das Gemenge 12 Stunden in einer verkorkten Flasche stehen und kocht dann in einem irdenen Gefäß, bis der Schellack vollständig gelöst ist. Die Lösung kann mit den verschiedensten Farben (nur nicht mit gypshaltigen) vermischt oder abgerieben werden und ist ausgezeichnet durch ihr Lösungsvermögen für einige Anilinfarben, wie Grün und Gelb. Gyps, Kochsalz oder verdünnte Säuren scheiden den Schellack in Verbindung mit gelösten Farbstoffen aus, wodurch sich Lackfarben für den Buntpapier-, Tapeten- und Gewebedruck erhalten lassen, die mit Leinöl abgerieben auch in der Buchdruckerei, Lithographie und Malerei benutzt werden können.

Gebr. Totin (2) geben ein Verfahren an zur Darstel- <sup>Vergolder-  
leim.</sup> lung des sogenannten Vergolderleims, der von den Fabrikanten der Spiegel- und Bilderrahmen, des Glaspapieres und als Appretur für Teppiche und Gewebe gebraucht wird. Man kocht eine zu feinen Fädchen zerkleinerte Kaninchenhaut im Wasserbade und filtrirt die Lösung durch einen Korb mit siebförmigem Boden. Die erhaltene Leimbrühe wird noch heiß mit einer warmen Lösung von 100 Grm. Zinkvitriol und 25 Grm. Alaun versetzt und in einen rechteckigen Kasten gebracht. Nach dem im Winter ungefähr 24, im Sommer 48 Stunden erfordernden Gestehen wird die Masse mit einem scharfen Instrument vom Kasten losgelöst und dann in dünne Blätter oder Tafeln

843; Dingl. pol. J. CXCI, 421, 501; Zeitschr. Chem. 1869, 815; Chem. Centr. 1869, 528; Chem. News XIX, 225. — (1) Dingl. pol. J. CXCI, 174; N. Jahrb. Pharm. XXXI, 118; Chem. Centr. 1869, 720; Bull. soc. chim. [2] XII, 166. — (2) Dingl. pol. J. CXCIV, 516 aus Armengaud's Génie industriel, September 1869, 119; Chem. News XX, 274.

zerschnitten, die auf Netzen getrocknet werden. Bei der Anwendung sind die Tafeln 8 bis 10 Stunden lang in Wasser einzuweichen, wodurch sie ihr achtfaches Gewicht Wasser aufnehmen, und dann im Wasserbade zu schmelzen.

**Eisenlack.**

Weiskopf (1) stellt einen schwarzen Lack für Eisengegenstände dadurch her, daß er Terpentinöl mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, bis sich ein syrupartiger Niederschlag bildet. Dieser wird sorgfältig mit Wasser gewaschen, mit Hülfe einer Bürste auf das Eisen aufgetragen, dann bei gelinder Hitze eingebrannt und nach dem Abkühlen mit Leinöl abgerieben.

**Lackirung  
auf Zink.**

Nach J. Miller (2) erhält man dauerhafte Anstriche auf Zinkblech, wenn man dasselbe mit Bimssteinmehl nass abschleift, dann mit Zinkweiß oder Erdfarben überstreicht und endlich mit fettem Leinölfirnis, welcher in zwei- bis dreimal 24 Stunden bei 75 bis 88° getrocknet wird, lackirt. Mit Bleioxyd gekochte Firnisse, so wie Blei, Kupfer oder Eisen enthaltende Farben blättern ab, da durch die reducirende Wirkung des Zinks pulverige Ausscheidungen entstehen, welche die Cohäsion aufheben.

**Oelpergament.**

T. C. Hofmann (3) macht Leinwand oder Papier pergamentähnlich durch mehrmaliges Bestreichen mit einer Mischung von 1 Th. Bleiweiß,  $\frac{2}{3}$  Th. gebranntem Gyps,  $\frac{1}{4}$  Th. gelöschtem Kalk und der Lösung von  $\frac{2}{3}$  Th. Pergamentleim. Dieser Grund wird mit Bimsstein abgeschliffen und drei- bis viermal mit Leinöl überzogen, welchem  $\frac{1}{8}$  gebleichter Glättefirnis zugesetzt wurde. Durch Beimischung von Mineralfarben zum Oelanstrich kann die Masse beliebig gefärbt werden; sie widersteht dem Wasser und deshalb läßt sich mit Blei- oder farbigen Stiften darauf Geschriebenes leicht wegwaschen.

(1) Chem. News XX, 177; Bull. soc. chim. [2] XIII, 89. —

(2) Dingl. pol. J. CXCH, 511 aus Württemb. Gewerbeblatt 1869, Nr. 22.

— (3) Dingl. pol. J. CXCV, 455 aus Gewerbeblätter für Kurhessen.

E. Dietrich (1) beobachtete, daß Pauspapier, welches <sup>Pauspapier.</sup> durch Eintauchen von Seidenpapier in auf 60 bis 70° erwärmten, mit Bleioxyd gekochten und mit  $2\frac{1}{3}$  bis 3 Th. Benzol verdünnten Leinölfirnis hergestellt wird, sich nach dem Abpressen und Verjagen des Benzols beim Trocknen so stark erhitzt, daß leicht Selbstentzündung eintritt.

Häusel (2) fand, daß man durch Abreiben von Schreib- oder Zeichenpapier mit Petroleum ein in 4 bis 5 Minuten trocknendes Durchzeichenpapier erhalten kann, welches allen Anforderungen entspricht.

Ducos de Haaron (3) ließ sich ein Verfahren der <sup>Photo-</sup>Erzeugung farbiger Photographieen patentiren. Er nimmt <sup>graphie.</sup> drei Bilder auf, von welchen das erste nur die rothen und gelben, das zweite die blauen und violetten, das dritte die grünen Partien des abzubildenden Gegenstandes wiedergiebt. Dies wird dadurch erreicht, daß man vor das Objectiv jedesmal eine andere, passend gefärbte Glasplatte befestigt. Zur Aufnahme dient ein mit fünfprocentiger Bromkaliumlösung getränktes Papier, welches in einem Bade aus 100 Grm. Wasser, 20 Grm. salpeters. Silber, 2 Grm. Weinsäure und 5 Centigramm Citronsäure empfindlich gemacht und nach dem Trocknen mit Ammoniak geräuchert wird. Von den Papierbildern werden Copieen auf Collodiumhäutchen gemacht, welche mit chroms. Kali enthaltender Gelatine von entsprechender Farbe überzogen sind. Diese müssen nach hinreichend langer Belichtung ausgewaschen und dann sorgfältig auf einander gelegt werden. Durch die gemeinschaftliche Wirkung der in den drei Schichten enthaltenen Farben sollen alle Töne des Originals wiedergegeben werden. Von Ch. Cros (4) ist

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 401; Dingl. pol. J. CXCI, 91. — (2) Dingl. pol. J. CXCI, 175 aus Gewerbeblatt f. d. Großh. Hessen. — (3) Monit. scientif. XI, 917; Dingl. pol. J. CXCI, 86. — (4) Monit. scientif. XI, 917; Instit. 1869, 209.

**Photo-**  
**graphie.** eine mit der angegebenen fast völlig identische Methode in Vorschlag gebracht worden.

C. Tabensky (1) empfiehlt eine Lösung von 0,5 Grm. Hämatoxylin in 80 Grm. Wasser und 22 Grm. Essigsäure von 33°, der etwas Glycerin zugesetzt wird, als Entwicklungsflüssigkeit für Silberbilder. Letztere sollen durch dieselbe eben so rein und deutlich hervorgerufen werden, wie durch Pyrogallussäure.

Schöffner und Mohr (2) fabriciren sehr haltbares Albuminpapier, dessen Albuminschicht mit kohlen. Silber imprägnirt ist. Dasselbe wird in einer durch Einwirkung von Aetzkalk auf trockenes kohlen. Ammoniak erzeugten Ammoniakatmosphäre lichtempfindlich gemacht, wodurch die Belichtungszeit auf die Hälfte oder ein Drittel der gewöhnlichen abgekürzt werden soll. Die Entwicklung der Bilder findet statt nach dem Verdunsten des Ammoniaks mit Hülfe einer Lösung von 80 Grm. Schwefelcyanammonium, 20 Grm. geschmolzenem essigs. Natron, 10 Grm. Kochsalz und 25 Centigramm Chlorgold in 1000 Grm. Wasser, die Fixirung in einem Bade aus 15 Grm. unterschwefl. Natron in 100 Grm. Wasser.

H. C. Bolton (3) versuchte Uransalze zur Herstellung von Photographieen zu benutzen. Sein Kaliumoxyfluorid  $2(\text{Ur}_2\text{O}_2\text{Fl}) + 3\text{KFl}$  (4) wird nach dem Ansäuern mit Ameisensäure durch Sonnenlicht zu grünem  $4\text{UrFl} + \text{KFl}$  reducirt, welches in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich ist. Doch blieben damit erzeugte positive Bilder zu schwach und dasselbe zeigte sich, als die löslichere Natriumverbindung angewendet wurde. Citrons. Uranoxyd-Ammoniak ist zwar sowohl im trocknen Zustande wie in wässriger Lösung so lichtempfindlich, daß

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 386; Chem. News XX, 95; Bull. soc. chim. [2] XII, 499. — (2) Monit. scientif. XI, 407. — (3) Sill. Am. J. [2] XLVIII, 206. — (4) Jahresber. f. 1866, 209.

es rasch eine tief rothbraune Färbung erlangt, jedoch ver-<sup>Photo-</sup>  
hindert die Citronsäure die Bildung unlöslicher Körper graphie.  
und der durch Kali aus der rothen Lösung gefällte grüne  
Niederschlag wird allmähig gelb. Am Geeignetsten sind  
mit etwas Glycerin versetzte Uransalzlösungen. Natrium-  
oxyfluorid braucht nach Zugabe von Glycerin nur eine  
Minute lang dem Licht ausgesetzt zu werden, um aus neutraler  
Lösung violette, aus saurer Lösung grüne Niederschläge  
zu liefern. Offenbar tritt in allen Fällen Reduction durch  
organische Substanz ein, aber das Licht von brennendem  
Magnesiumdraht genügt nicht, diese hervorzurufen. Die  
auf Papier erzeugten unlöslichen Verbindungen können  
nach dem Auswaschen durch Behandlung mit Ferrocy-  
kalium roth bis braun, durch nachherige Einwirkung von  
Eisenoxydul- oder Oxydsalzen hell- und dunkelblau und  
-grün, ja fast schwarz gefärbt werden. Obwohl scharfe  
und schöne Bilder erlangt wurden, blieben dieselben jedoch  
an Feinheit und Vollendung hinter den gewöhnlichen Gold-  
und Silberbildern zurück.

Marion und Blair (1) sind unabhängig von einan-  
der zu fast demselben Verfahren der Anfertigung von  
Kohlen- oder Pigmentbildern gekommen. Sie überziehen  
Papier mit einer Schicht Gelatine, welcher Tusche, Lam-  
penschwarz, oder ein anderer Farbstoff beigemischt ist,  
trocknen und machen den Leim durch Eintauchen in eine  
Lösung von saurem chroms. Ammoniak lichtempfindlich.  
Nachdem die Einwirkung des Lichts erfolgt ist, übertragen  
Sie die Gelatineschicht auf das Papier, auf welchem das  
Bild entwickelt werden und bleiben soll. Beide wählen  
hierzu Albuminpapier, dessen Oberfläche Marion mit Al-  
kohol von 36 bis 40°, Blair mit Holzgeist zum Coagu-  
liren bringt, legen die Blätter nass auf einander, pressen  
und entfernen dann sowohl das erste Papierblatt, wie die

(1) Monit. scientif. XI, 404.





bild gebracht und so gestellt, daß Lichtstrahlen in senk-<sup>Photo-</sup>  
rechter Richtung darauf fallen. Die Durchsichtigkeit der <sup>graphie.</sup>  
Platte gestattet, den Gang der Operation zu verfolgen;  
sie ist nach hinreichender Belichtung zu waschen und kann  
alsdann wie ein lithographischer Stein behandelt werden.  
Das Waschen hat nur den Zweck, das Chromsalz zu ent-  
fernen und die Gelatine zu befeuchten; überfährt man letz-  
tere mittelst einer Rolle mit fetter Farbe, so haftet diese  
an denjenigen Stellen, auf welche das Licht gewirkt und  
dadurch der Gelatine die Fähigkeit benommen hat, Wasser  
zu absorbiren, während die Halbtöne je nach dem Grade  
ihrer Feuchtigkeit mehr oder weniger, die Lichter aber gar  
keine Schwärze annehmen. Albert versichert, 500 bis  
1000 Abzüge von einer Platte drucken zu können. Ober-  
netter (1) überzieht eine Spiegelplatte mit einer Lösung  
von Gelatine, Albumin, Zucker und Bichromat, trocknet  
und belichtet unter einem Negativ. Dann stäubt Er die  
Platte mit Zinkpulver ein und erhitzt sie auf ungefähr 150°,  
oder belichtet sie so lange, bis die Gelatineschicht ganz  
unlöslich geworden ist. Diese wird durch Aetzung mit  
verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure an den zinkhal-  
tigen Stellen reducirt und dadurch für Wasser mehr oder  
weniger empfänglich gemacht, während die zinkfreien Par-  
tieen für das Anhaften von Druckerschwärze geeignet  
bleiben. Das Drucken geschieht auf die beim Steindruck  
übliche Weise.

P. Lothian (2) stellt photographische Abdrücke auf  
Malerleinwand, welche durch Abwaschen mit Weingeist  
oder kohlens. Natron von ihrer Fettigkeit befreit worden  
ist, dadurch her, daß Er dieselbe zunächst mit einer  
Lösung von 1,3 Grm. Citronsäure in 31 Grm. (1 Th. in  
24 Th.) Wasser benetzt, dann mit einer Mischung von

(1) Dingl. pol. J. CXCIV, 85 aus Photogr. Archiv 1869, 265. —

(2) Dingl. pol. J. CXCII, 512 aus Photogr. Archiv 1869, 183.

**Photo-**  
**graphie.** 0,65 Grm. Chlorcalcium, 31 Grm. Weingeist, 31 Grm. Wasser und 0,13 bis 0,26 Grm. Gelatine überzieht, trocknet, 4 bis 5 Minuten lang in zehnprocentige wässerige Silberlösung eintaucht und unter das Negativbild bringt. Nach dem Copiren wird mit unterschweflgs. Natron fixirt.

Winter (1) frischt alte Photographieen, deren Firnifs im Laufe der Zeit gelb und matt geworden ist, durch Auflösen desselben in Alkohol von 36° und Ueberziehen der gereinigten Blätter mit neuem Firnifs auf.

Spiller (2) beobachtete, daß Caoutchouc, der in Benzol aufgeweicht häufig zum Aufziehen der Photographieen auf Cartonpapier benutzt wird, sich im Verlauf von zehn Jahren durch Oxydation in eine pulverige, wenig adhärente Masse verwandelte. Er räth daher, statt desselben andere Klebmittel zu gebrauchen.

(1) Monit. scientif. XI, 408. — (2) Monit. scientif. XI, 921.



# Mineralogie.

---

A d a m (1) publicirt ein wesentlich auf chemischer Grundlage ruhendes Mineralsystem, das in 42 Klassen die Mineralien nach ihrem vorwaltenden nicht-metallischen Bestandtheile ordnet, so daß beispielsweise die *Sulfenides* außer Schwefel die Sulfuride und Sulfate enthalten. Doch sind die Oxyde nicht zu einer selbstständigen Klasse vereint, so daß natürliche Gruppen, wie die Magneteisenspinellgruppe, zerrissen werden. Allgemeines.  
Systematik.

H. Fischer (2) untersuchte eine Reihe Mineralien *mikroskopisch* behufs des Nachweises, daß homogen erscheinende Mineralien sich unter dem Mikroscope in Aggregate verschiedener Substanzen auflösen. Namentlich macht Derselbe darauf aufmerksam, daß der Magnetismus mancher Mineralien nicht diesen an sich, sondern dem ihnen ständig beigemengten Magneteisen zuzuschreiben ist. Mikroskopie.

Beiträge zur Mineralogie *Tyrols* liefert A. Pichler (3), *Salzburgs* V. von Zepharovich (4), *Oesterreichs* und *Ungarns* F. von Vivenot (5). Mineralogische Topographie.

(1) Ann. Min. [6] XV, 405; Chem. News XX, 238; Jahrb. Min. 1870, 357. — (2) Kritische mikroskopisch-mineralogische Studien. Freiburg; Jahrb. Min. 1869, 344. — (3) Jahrb. geolog. Reichsanst. XIX, 207. — (4) A. a. O. 231. — (5) A. a. O. 595.

**Löslichkeit.**

Im Anschluß an frühere Arbeiten (1) untersuchte A. Terreil (2) die *Löslichkeit vieler Mineralien in Schwefelnatrium*, wobei meist bekannte Reactionen resultirten, während einige Angaben sich im Widerspruch mit älteren befinden.

**Einschlüsse.**

H. C. Sorby und P. J. Butler (3) haben eine große Menge Sapphire, Rubine, Spinelle, Aquamarine, Smaragde und Diamanten auf ihre *Einschlüsse* untersucht. Im *Saphir* treten Hohlräume bis 3<sup>mm</sup> Größe auf, theilweise mit einer bei Wärmezufuhr stark expandirenden Flüssigkeit gefüllt. Daneben sehr dünne dreieckige Kryställchen, oft parallel zu den Rhomboëderflächen des Sapphirs angeordnet. *Rubin* enthält in seinen Poren meist eine Flüssigkeit, die Wasser oder Salzlösung zu sein scheint, nur selten eine stark expandirende. Tritt die letztere in sehr kleinen Poren mit einer Blase auf, so zeigt diese sehr schön die freiwillige Eigenbewegung. Außerdem treten vier Arten Mineralien auf, theils in runden farblosen und orangefarbenen Partien, theils in octaëdrischen Krystallen, die, mitunter mit ihren Flächen parallel zu den Rubinflächen angeordnet, Spinell sein dürften. Im *Spinell* ist eine feste oder steifflüssige Substanz eingeschlossen, in welcher neben einer farblosen Flüssigkeit hexaëdrische, prismatische und tafelförmige, durchsichtige, so wie schwarze undurchsichtige Krystalle liegen. *Aquamarin* zeigt viele mit zwei verschiedenen Flüssigkeiten gefüllte Poren. Die Flüssigkeit, welche im *Smaragd* die Hohlräume erfüllt, expandirt nur wenig. In ihr liegen cubische Krystalle, welche beim Erhitzen verschwinden, um beim Erkalten wieder heraus zu krystallisiren. Sicherlich liegt hier eine übersättigte Salzlösung vor, vielleicht von NaCl. Im *Diamant* die von Göppert beobachteten Einschlüsse zu beobachten gelang

(1) Jahresber. f. 1868, 872. — (2) Compt. rend. LXIX, 1360. —

(3) Lond. R. Soc. Proc. XVII, 291.

Ihnen nicht, dagegen ließen sich die schon von Brewster<sup>Einschlüsse.</sup> beobachteten und für sehr kleine Poren gehaltenen schwarzen Flecken, die sich im polarisirten Licht mit einem schwarzen Kreuz umgeben, als Krystalle erkennen, welche, in Wirklichkeit durchsichtig und weiß, wegen des weit geringeren Brechungsvermögens gegenüber Diamant schwarz erscheinen. Die Entstehung des schwarzen Kreuzes wird durch Pressungen erklärt, welche die Diamantsubstanz, durch den eingeschlossenen Krystall an gleichmäßiger Contraction verhindert, erlitten hat, mit denen auch die an ihm und den übrigen untersuchten Mineralien beobachteten Sprünge im Zusammenhange stehen. Eingehendst untersuchten Sie die Expansion, welche die Flüssigkeiten im Sapphir beim Erwärmen erleiden und bestimmten sie für ein Temperaturintervall von 0 bis 30° einmal zu 52 pC., das anderemal zu 50 pC. des Volumens. Der zweite Fall gab für 31° sogar 74 und für 32° 117 pC. Volumvergrößerung. Die zwei ersten Zahlen stimmen ziemlich gut mit der Expansion der flüssigen Kohlensäure für den gleichen Temperaturintervall (nach Thilorier 45 pC.), für welchen Körper Sie die Flüssigkeit erklären und dadurch die schon 1838 von Simmler ausgesprochene Vermuthung bestätigen. Durch das sonstige Verhalten der Einschlüsse im Vergleiche zu den Resultaten einschlägiger Experimente Cagniard-Latour's kommen Sie zu dem Resultate, daß Rubin, Sapphir, Spinell und Smaragd sich bei einer mäßig hohen Temperatur und unter so hohem Drucke, daß Wasser in flüssiger Form verblieb, gebildet haben. Aus der ganz eigenthümlichen Structur des Diamanten wagen Sie keine bestimmten Schlüsse auf seine Entstehung zu ziehen.

Zu gleichem Resultate hinsichtlich des verhältnißmäßig häufigen Auftretens der flüssigen *Kohlensäure in Hohlräumen* sind Vogelsang und Geißler (1) gekommen

(1) Pogg. Ann. CXXXVII, 56; Ann. chim. phys. [4] XVIII, 488; Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 251.

**Einschlüsse.** durch Untersuchung der Einschlüsse auf ihre Expansion und auf ihre chemische Natur durch Spectralanalyse. Die Wärme führten sie auf galvanischem Wege durch glühende Platindrähte zu; die sich beim Decrepitiren entwickelten Gase wurden in einer luftleeren Röhre aufgesammelt und unter Mitwirkung eines galvanischen Stromes untersucht. Ein *Bergkrystall*, vermuthlich aus Madagaskar, und *Topas* enthielten eine sehr expansible Flüssigkeit, die sich bei einer Temperaturzunahme von 22 bis 32° um 50 pC. ihres Volumens ausdehnte und das Spectrum der reinen Kohlensäure gab. Einmal gelang es auch eine Trübung der Kalkmilch herbeizuführen. Im Gegensatze enthielten der *Bergkrystall* aus dem Maderanerthal, der von Poretta bei Bologna, der *Amethyst* von Schemnitz und der *Quarz* aus dem Granit von Johannegeorgenstadt Wasser und Kohlensäure neben einander, vermuthlich die Säure theils gasförmig, theils in Wasser aufgelöst und in den verschiedenen Mineralien in verschiedenem Grade der Condensation. Herrscht Wasser vor, so dehnt sich die Flüssigkeit selbst bei einer Temperaturerhöhung bis 110° nicht aus, die Gaslibelle behält ihr ursprüngliches Volumen,  $\frac{1}{8}$  bis  $\frac{1}{9}$  des gesammten. Am Topas weisen Sie nach, daß wenigstens oft die Erscheinung, welche Brewster zur Annahme zweier Flüssigkeiten in einem Hohlraume führte, vielmehr auf einer Störung der Dichtigkeitsverhältnisse der festen Substanz, die das Bild einer die wirkliche Flüssigkeit concentrisch einschließenden Zone wachrufen, beruht, ohne die Möglichkeit des Vorhandenseins zweier Flüssigkeiten in anderen Fällen läugnen zu wollen. Als eine die flüssige Kohlensäure characterisirende Eigenschaft fanden Sie, daß dieselbe die kleinsten Capillarräume der Höhlungen nicht erfüllt, die Wandung nicht benetzt, sondern sich stets in sphäroidaler Form nach Außen abgrenzt. Die Gaslibelle bildete überall denselben Bruchtheil,  $\frac{1}{8}$  des Raumes und verschwand bei allen Beobachtungen zu gleicher Zeit, bei 32°, Beweis, daß die flüssige Kohlensäure

in allen diesen Mineralien unter gleichen Druckverhältnissen stand. Haben eben dieselben im Momente der Bildung stattgefunden, so ist diese bei circa 75 Atmosphären erfolgt. Vogelsang (1) fügt diesen Untersuchungen in einem besonderen Anhang allgemeine Betrachtungen über die bei Beobachtung und Deutung des Beobachteten nöthigen Vorsichtsmafsregeln an und zieht noch mehrere Gesteine bildende Mineralien herbei. Die cubischen oder rhomboëdrischen Krystalle in den Hohlräumen des Quarzes von Johannegeorgenstadt hält Er für Quarz, jedenfalls für kein Alkalichlorid, da die entsprechende Linie spectralanalytisch nicht nachweisbar war. Flüssige Kohlensäure fand Er im Quarz des Granitgneisses vom St. - Gotthardt, dem aus irländischem Granit, aus dem grauen Gneifs von Freiberg, im Labrador, in der Lava vom Mosenberg in der Eifel, im Olivin des Basalts von Geising bei Altenberg (Sachsen), von Marburg (Hessen), im Feldspath des Basalts bei Heiligenkreuz (Ungarn). Das für flüssige Kohlensäure charakteristische Verschwinden der Gaslibelle bei erhöhter Temperatur verwandelt sich ins Gegentheil: Vergrößern derselben auf Kosten der Flüssigkeit, wenn von vornherein nur wenig Flüssigkeit vorhanden war, die dann bei Wärmezufuhr verdampft. Gaslibellen ohne Volumenveränderungen lieferten die Leucite von Capo di Bove und Rieden.

Einschlüsse.

Zahlreiche Beobachtungen über Mineraleinschlüsse in Leucit, Hornblende u. s. w. veröffentlichte Zirkel in Seinen später zu erwähnenden Untersuchungen über leucitführende Gesteine des Erzgebirges.

Eine kritische Darstellung der bisherigen Arbeiten über die Krystallographie des Schwefels giebt Brezina (2).

Metalloide.

Schwefel.

(1) Pogg. Ann. CXXXVII, 257. — (2) Wien. Acad. Ber. (erste Abth.) LX, 589.

**Schwefel.** V. von Zepharovich (1) von Swoszowice auf seine par graphischen Eigenschaften. N Winkel stimmen nahe mit den doch finden sich Unterschiede, Fundorte, der durch Sublimat künstlich dargestellten.

**Diamant.** Ueber *Diamant*krystalle, b C. Zerrenner (2).

Göppert (3) beschreibt Algen hält und demgemäß ben hange mit Dendriten und se fein zertheilter Kohlenstoff zu räume sprechen nach Ihm für Diamanten und zwar zuerst in dem er allmählig herauskrystalli

**Graphit.** Ueber *Graphit* in Meteorit

**Metalle.** Scharf ausgebildete *Goldk*  
**Gold.** den Bakakin'schen Seifenw renner (4).

D. Forbes (5) veröffentlic Arbeiten (6) folgende Analyser

	Au	Ag	SiO <sub>2</sub>
A	90,12	9,05	0,88
B	91,01	8,85	0,14
C {	a 81,11	18,45	0,44
	b 81,27	18,47	0,26

A. St. Austell Moor, Corn

(1) Jahrb. geolog. Reichsanst. XI. Zeitung XXVIII, 10; Jahrb. Min. 187 Schlesisch. Ges. für vaterländische Ct Med. 1868—1869, 61; Verh. geolog. B u. hüttenm. Zeitung XXVIII, 104; Ja Mag. [4] XXXVII, 321; Jahrb. Min. 1867, 972.



**Alluvium.** Gefunden wurden Stücke bis zum Gewicht von <sup>Gold</sup> 67 Grm.

**B.** Wicklow, Irland; Waschgold mit Zinnstein, Brauneisenstein, Pyrit, Titaneisen, Wolfram, Wad, Kupferkies, Bleiglanz, Molybdänglanz, Granat, Chlorit, Feldspath und Glimmer (nach Andern auch Topas, Sapphir, Zirkon und Platin). Mitunter Stücke bis zu 684 Grm. Das auffallend niedrige spec. Gewicht findet seine Erklärung in der Porosität der Proben.

**C. a und b.** Kildonanthal, Sutherlandshire, Schottland, mit Quarz, Almandin, Glimmer, Eisenglanz, Titaneisen, Magneteisen (besonders analysirt, siehe daselbst) und Eisenkies. Trotz des bedeutenden Ag - Gehalts durch seine rein goldgelbe Färbung ausgezeichnet.

Die primäre Lagerstätte aller dieser Au - Vorkommen sind Granite und die in ihnen enthaltenen Kupferkiese, Bleiglanze und Silberfahlerze, in denen der Goldgehalt an verschiedenen Stellen (z. B. St. Teath, Cornwall) nachgewiesen ist. Auch die Erze von Poltimore Mines, Devonshire, in denen 30 bis 60 Grm. Au per Tonne enthalten sind, hält der Verfasser für Oxydationsproducte aus Schwefelmetallen, besonders Eisen.

Eine eingehende Schilderung der *Gold*districte in Victoria liefert R. Brough Smith (1). Im Gegensatz zu der Behauptung Murchisons, daß die Quarzgänge mit der Tiefe ärmer würden, kommt Er zu dem Satze, daß dieselben sich anreichern, so wie sie mit der Tiefe mächtiger werden. Er giebt einen Katalog besonders großer Klumpen, so den „Welcome Stranger Nugget“ (gefunden 2. Februar 1869), 21 Zoll lang, 10 Zoll dick, mit nur wenig Quarz, im Werthe von 9534 L. St. und den „Welcome Nugget“ (gefunden am 15. Juni 1858 (20 zu 12 zu 7 Zoll

(1) Aus *The Gold Fields and Mineral Districts of Victoria* in *Sill. Am. J.* [2] XLIX, 263.

<sup>Gold.</sup> groß), im Werthe von  
 des wird aus Quarzadern  
 während in Californien h  
 F. von Richthofe  
 das Alter der goldführer  
 Nachrichten über da  
 J. A. Phillips (2), üb  
 county, New-York J.  
 Die Goldfelder von Suthe  
 und Murchison (4), von  
 A. Tate (5), die südafri  
 das von Mount-Tarrangi  
 F. Ulrich (7).

<sup>Silber.</sup> Ein sogenannter *Sil*  
 cobsglückes Ganges zu  
 Groddeck (8) neben  
 amorphen Minerale *Silber*  
 gationen, Hornsilber, Ka  
 Spaltungsstücken und Q

<sup>Amalgam.</sup> E. Dumas (9) fand  
 silber in der Münze vo  
*Amalgam* der Zusammen  
 entsprechen die Werthe

	Ag
A gefunden	27,
B berechnet	26,

<sup>Kupfer.</sup> Das Vorkommen des  
 Point am Obernsee Norda  
 ein vierfaches. Einmal t

(1) Zeitschr. d. deutsch. g  
 J. [2] -XLVII, 134. — (3) Sill.  
 Journ. of the Geolog. Soc. of  
 343. — (6) A. u. O. 169. — (7)  
 445. — (9) Compt. rend. LXI  
 News XX, 188. — (10) Jahrb

theilweise Ausfüllung der Mandeln im gebetteten Melaphyr-<sup>Kupfer.</sup> Mandelstein, sodann als accessorischer Bestandtheil des in unregelmässigen Betten zwischen dem Melaphyr liegenden Epidotfelsens, ferner als Cement oder accessorischer Bestandtheil des körnigen Cementes einer zwischen den Melaphyren auftretenden Felsitporphyrbreccie, endlich als Ausfüllung von Gangspalten, welche den Melaphyr durchsetzen, auf. Als *Mandelausfüllung* kommt das Kupfer neben Kalkspath oder allein in Körnern (sog. Schrotkupfer) oder in cylindrischen langgezogenen Massen, gleichgestaltete Mandeln erfüllend (die sogenannten Kupfernägel) vor.

Im *Epidotfelsen* findet sich das Kupfer gewöhnlich in Schüppchen und Körnern, bisweilen aber auch in grösseren Partieen, oft mit Silber vergesellschaftet, das letztere aber auch mitunter allein. Dafs das Kupfer jünger als die *Porphyrbreccie* ist, beweist sein Auftreten im Cement, sein Fehlen in den Bruchstücken der Breccie. Die *Gangmassen* enthalten Kalkspath, Quarz, Laumontit, Prehnit, Epidot, Chlorit, Flufsspath und Silber. Das Kupfer tritt bald nur in Schüppchen, bald in Massen von mehreren tausend Centnern auf. In Drusen sind mitunter flächenreiche Krystalle entwickelt ( $\infty O \infty . \infty O n . O$  und  $m O n$ ).

Ueber die grösste bisher bekannte *Kupfermasse* von einem solchen Gange berichtet Ch. T. Jackson (1). Sie ist in der Grube Phönix Juni 1869 entdeckt worden, misst 19,5<sup>m</sup> Länge, 9,5<sup>m</sup> Höhe und 1,2<sup>m</sup> Dicke und ist auf 2 Mill. Frs. geschätzt.

C. Zerrenner (2) beschreibt *Blei* als Ausfüllung der<sup>Blei.</sup> Hohlräume und in Schnüren im Melaphyr von Stützerbach, Thüringen. Die Art des Vorkommens schliesst nach Ihm jeden Gedanken an Infiltration aus.

Auf die Ausdeutung der Analysen verschiedener *Tellur-*<sup>Telluride.</sup>

(1) Compt. rend. LXIX, 1082; Chem. News XX, 273. — (2) Berg- u. hüttenm. Zeitung XXVIII, 105; Jahrb. Min. 1870, 230.

mineralien, die Genth (1) vorgenommen hat, antwortet A. Kennigott (2).

Tellurwismuthsilber.

Ein neues Tellurwismuthsilber aus Mexico (Sierra de Tapalpa im Staate Jalisco) analysirte C. Rammelsberg (3) und fand :

	S	Ag	Cu	Bi	Te
1. Probe	3,32	23,35	Spur	48,50	24,10
2. "		20,78			
3. "		20,43		48,24	
4. "	2,38	21,48	0,34		

Das Aussehen des Minerals widerspricht der Annahme eines Gemenges, etwa aus Silberglanz und Tellurwismuth oder aus gediegenem Silber und Schwefeltellurwismuth. Das Erz stellt ein graues, mitunter bunt angelaufenes Aggregat dar, mit dem Messer schneidbar, leicht schmelzbar unter Abgabe eines weissen Sublimats, die Kohle unter Zurücklassung eines Silberkornes weiss beschlagend. Spec. Gewicht = 7,803.

Arsenide.

Ein Mineral in kugeligen Massen oder stumpfen Rhomboëdern mit OR, von Beber, Kurhessen, hält A. Kennigott (4) für Arsen-Kobalt, also eine Modification des Speiskobalts.

Antimonhaltiger Kupfernickel.

F. Sandberger (5) wies auf dem Wenzelgange bei Wolfach (Schwarzwald) einen *antimonhaltigen Kupfernickel* nach, der nach der Analyse von Th. Petersen (6) wie folgt zusammengesetzt war :

S	As	Sb	Ni	Fe	Co	Summe
1,77	30,06	28,22	39,81	0,96	Spur	100,82,

welche Werthe bei Annahme des S als NiS<sub>2</sub> der Formel Ni(As, Sb) und zwar annähernd 2NiAs, NiSb entsprechen. Das Mineral tritt in kleinen derben Parteen oder in warzigen Knollen, von Wolfachit überzogen, in Kalkspath auf. Es

(1) Vgl. Jahresber. f. 1868, 1000. — (2) Jahrb. Min. 1869, 724. — (3) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 81. — (4) Jahrb. Min. 1869, 754 aus Vierteljahrsschr. der Zürcher naturf. Ges. — (5) Jahrb. Min. 1869, 313. — (6) Aufser a. a. O. Pogg. Ann. CXXXVII, 396.

ist dunkel kupferroth gefärbt, Härte 5,5. Leicht schmelzend unter Abgabe von As- und Sb-Dampf, in  $\text{NO}_3$  apfelgrün unter Abscheidung eines weissen Pulvers löslich. Bei der Verwitterung bildet sich ein schwarzer Anflug und apfelgrüne Nickelblüthe.

Das bereits von Selb als feinkörniges und als groß-  
 blätteriges unterschiedene *Antimonsilber* ist nach Unter-  
 suchungen Sandberger's (1) in der That specifisch ver-  
 schieden. Das *feinkörnige* [Petersen (2) führt dafür den  
 Namen *Stibiohexargentit* ein] bildet gewöhnlich knollige  
 Massen, aus kokkolithartigen Körnern zusammengesetzt,  
 seltener rhombische Krystalle von pyramidalem Typus, an  
 denen  $P$ .,  $0P$ ,  $2\check{P}\infty$ ,  $\infty P$ ,  $\infty\check{P}\infty$  beobachtet und die  
 Polkante der  $P$  zu  $132^\circ 45'$  annähernd gemessen wurden.  
 Auch fortgesetzte Zwillingsbildungen treten auf. Die Spalt-  
 barkeit ist basisch. Aeltere Analysen haben die Formel  
 $\text{Ag}_6\text{Sb}$  ergeben. Das *großblätterige* (Petersen's *Stibio-*  
*triargentit*) zeigt im Gegensatz zur vorigen Species  $P$  nur  
 untergeordnet, vorwaltend  $\infty P$ ,  $\infty\check{P}\infty$  neben  $0P$  und  
 $2\check{P}\infty$ , oft mit fortgesetzter Zwillingsbildung. Härte =  
 3,5, spec. Gew. = 9,611. Petersen bestimmte den Ge-  
 halt an Ag in drei Analysen zu 70,17; 72,55; 73,13, im  
 Mittel 71,52, das Sb einmal zu 27,20 pC. Die Formel  
 $\text{Ag}_3\text{Sb}$  verlangt 72,92 Ag und 27,08 Sb. Manche Stücke  
 zeigen eine sehr locker schalige Zusammensetzung, so daß  
 die einzelnen Schalen durch leere Zwischenräume von ein-  
 ander getrennt sind. Nach aussen werden diese Schalen  
 immer silberreicher und sind zuweilen von gediegenem Silber  
 umhüllt. Eine Schale von 9,96 spec. Gewicht enthielt  
 ausser Spuren von Fe, S, As und Zn nach Petersen's  
 Analyse 76,65 pC. Ag und 23,06 Sb, der Formel  $\text{Ag}_4\text{Sb}$   
 annähernd entsprechend. Nur die Verbindungen  $\text{Ag}_6\text{Sb}$

Antimo-  
nide.  
Antimon-  
silber.

(1) Jahrb. Min. 1869, 805. — (2) Pogg. Ann. CXXXVII, 380;  
 Chem. News XX, 106.

und  $\text{Ag}_3\text{Sb}$  sind als selbstständige Species zu betrachten, die übrigen als Gemenge, wie solche auch schon früher durch C. Rammelsberg von Andreasberg analysirt wurden, welche annähernd den Formeln  $\text{Ag}_{10}\text{Sb}_2$  und  $\text{Ag}_7\text{Sb}_2$  entsprachen.

Sulfuride.  
Ullmannit.

v. Zepharovich (1) beschreibt *Ullmannit*, in Baryt eingewachsen, aus der Lölling, Kärnthen. Nach ihm ist derselbe geneigtflächig-hemiëdrisch und läßt  $\pm \frac{0}{2}, \infty 0$ ,  $\pm \frac{202}{2}$ ,  $\frac{20}{2}$  und  $\frac{80}{2}$  erkennen. Spec. Gew. 6,54 bis 6,74. Die Analyse, von W. Gintl ausgeführt, ergab die Werthe A. Unter Voraussetzung der Beimengung von metallischem Bi und PbS corrigirt sie sich in B. Der Formel  $\text{NiS}_2 + \text{Ni} \left\{ \begin{smallmatrix} \text{Sb} \\ \text{As} \end{smallmatrix} \right.$  entsprechen unter Annahme einer Vertretung von  $\frac{1}{10}$  Sb durch As die Werthe C :

	S	Sb	As	N	Bi	Pb	Summe
A (gef.)	15,22	50,53	3,10	27,38	3,89		100,12
B (corr.)	15,73	52,56	3,23	28,48	—		100,00
C (ber.)	15,36	52,71	3,60	28,32	—		99,99

Galerit.

Zum *Geierit* stellt F. Sandberger (2) ein von Selb als Weißerz beschriebenes Mineral, das bei Wolfach (Schwarzwald) in Kalkspath oder auf Antimonsilber in Krystallen der rhombischen Combination  $\infty \text{P.mP}\infty$  vorkommt. Es ist silberweiß, sublimirt Arsen und Schwefelarsen, entwickelt auf der Kohle arsenige und schwefelige Säure und Antimondampf. Härte = 5,5. Spec. Gewicht 6,550. Die von Th. Petersen (3) ausgeführte Analyse führt ungefähr zur Formel  $\text{FeS}_2 + 5(\text{Fe, Co})(\text{As, Sb})$  :

S	As	Sb	Fe	Co	Summe
5,18	62,29	4,37	24,83	4,40	100,57.

Außerdem Mn, Zn, Ni und Pb in Spuren.

(1) Wien. Acad. Ber. (erste Abth.) LX, 809. — (2) Jahrb. Min. 1869, 315. — (3) Aufser a. a. O. Pogg. Ann. CXXXVII, 391.

*Wolfachit* nennt F. Sandberger (1) ein bisher für <sup>Wolfachit.</sup> Speiskobalt gehaltenes Mineral, das vielmehr eine rhombische Modification des Korynits nach der Formel  $x\text{NiS}_2 + y\text{Ni}(\text{As}, \text{Sb})$  darstellt. Es ist silber- bis zinnweiß, im Strich schwarz, metallglänzend, spröde, hat eine Härte = 4,5. Geglüht entwickelt es Arsen, Schwefelarsen und Antimonoxyd, in  $\text{NO}_5$  löst es sich unter Abscheidung von Schwefel und einem weißen Pulver. Spec. Gew. = 6,372. Die kleinen Krystalle zeigen die Combination  $\infty\text{P.mP}\infty$  von dem Typus des Arsenkieses, wie es scheint auch diesem sehr nahe Winkel. Sie finden sich auf dem antimonhaltigen Kupfernickel von Wolfach (Schwarzwald). Die zu der von Th. Petersen (2) angestellten Analyse (A) verwandten Stücke enthielten noch kleine Mengen von Bleiglanz und Antimonsilber, weshalb unter B das Pb als  $\text{PbS}$  und das Ag als  $\text{Ag}_3\text{Sb}$  in Abzug gebracht ist. Außerdem wurden Co, Cu und Zn in Spuren nachgewiesen. Am Nächsten kommen die Werthe der unter C berechneten Formel  $9(\text{Ni}, \text{Fe})\text{S}_2 + 10\text{NiAs} + 2\text{NiSb}$  :

	S	As	Sb	Pb	Ag	Fe	Ni	Summe
A (gef.)	14,43	38,46	13,17	1,32	0,12	3,71	29,53	100,74
B (corr.)	14,36	38,83	13,26	—	—	3,74	29,81	100,00
C (ber.)	15,14	39,44	12,84	—	—	—	32,58	100,00.

Eine eingehende krystallographische Monographie des <sup>Eisenkies.</sup> *Eisenkieses* liefert J. Strüver (3). Er untersuchte 5603 Exemplare und wies im Ganzen neben O,  $\infty\text{O}\infty$  und  $\infty\text{O}$ . sieben  $\text{mOm}$ , drei  $\text{mO}$ , vierundzwanzig  $\frac{\infty\text{On}}{2}$  und siebenzehn  $\frac{\text{mOn}}{2}$  nach, darunter viele neue.

Das als selbstständige Form seltene Rhombendodekaëder beschreibt C. Zerrenner (4) von Schneeberg,

(1) Jahrb. Min. 1869, 313. — (2) Aufser a. a. O. Pogg. Ann. CXXXVII, 397; Chem. News XX, 106. — (3) Studi sulla mineralogia Italiana, Pirite del Piemonte e dell' Elba. Torino; Jahrb. Min. 1870, 96. — (4) Berg- u. hüttenm. Zeitung XXVIII, 114; Jahrb. Min. 1870, 280.

sehr grofse Hexaëder vom Ural. Zwei neue Ikositetraëder und ein Dyakisdodekaëder wies v. Zepharovich (1) an Krystallen aus der Lölling, Kärnthen, nach. Doch bezeichnet Er selbst Seine Messungen nur als approximative. Ueber Zwillinge von Bösingsfelde, Lippe, berichtet Hessel (2).

Kupferkies.

Gemenge von *Kupferkies* und *Kupferglanz* von Svárov, Böhmen, analysirte E. Bořický (3). Da der Kupferglanz an dieser Localität in Pseudomorphosen nach Kupferkies vorkommt, so ist wohl auch der derbe aus dem letzteren durch Verlust an  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  entstanden :

Fe	Cu	S *)
9,896	65,453	24,651.

\*) Aus der Differenz.

Kupferindig.

C. Zerrenner (4) beschreibt Kupferindig von Luzon.

Zinkblende.

A. Sadebeck (5) liefert eine krystallographische Monographie der *Blende*, in der Er für die positiven und negativen Formen eine einheitliche Unterscheidung für alle Formen durchführt, nicht nur bei gleichzeitiger Entwicklung an einem vorliegenden Krystall. Gewöhnlich zeichnet sich  $+\frac{0}{2}$  durch stärkeren Glanz aus; das untrüglichste Kennzeichen ist aber das Auftreten eines Pyramidentetraëder, da diese nur positiv gestellt vorkommen.

*Schalenblende*, als secundäre Bildung auf verwesendem Grubenholz, erwähnt G. vom Rath (6).

Zinnober.

Für *Zinnober* giebt E. Bořický (7) neue böhmische Fundorte an.

Magnetkies.

Zur Begründung Seiner Ansicht, daß in den *Magnetkiesen* der Hornblendeschiefer die Quelle der Kobalt- und

(1) Wien. Acad. Ber. (erste Abth.) LX, 814. — (2) Pogg. Ann. CXXXVII, 536. — (3) Wien. Acad. Ber. (erste Abth.) LIX, 609. — (4) Berg- u. hüttenm. Zeitung XXVIII, 114; Jahrb. Min. 1870, 280. — (5) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 620; Jahrb. Min. 1870, 224. — (6) Pogg. Ann. CXXXVI, 438. — (7) Wien. Acad. Ber. (erste Abth.) LIX, 611.



Nickelmineralien der Schwarzwälder Gänge liegt, liefs Sandberger (1) den Kies aus einem dioritischen Gestein zwischen Hausach und Wolfach durch Th. Petersen (2) untersuchen. Derselbe fand als Mittel zweier Analysen neben Spuren von Bi und Ag die Werthe A. Der Letztere (3) analysirte auch einen Magnetkies aus dem körnigen Kalk von Auerbach, Bergstrasse, von 4,583 spec. Gew. bei 15°. Er spricht Sich bei dieser Gelegenheit für Annahme der Formel FeS aus :

	S	As	Pb	Cu	Fe	Ni u. Co	Mn	Ti	Summe
A	39,93	0,15	0,10	0,36	58,31	0,63	Spur	Spur	99,48
B	39,90	—	—	—	59,39	0,06	Spur	0,17	99,52.

F. Wöhler (4) entdeckte den zuerst im Platinerz von <sup>Laurit.</sup> Borneo (5) aufgefundenen *Laurit* auch in dem goldführenden Platinerze von Oregon.

Th. Petersen (6) wies *Kupferwismuthglanz* in Chri- <sup>Kupferwismuthglanz.</sup> stophsau bei Freudenstadt, Schwarzwald, nach. Derselbe ist in sehr kleinen Krystallen mit wenig Kupferkies, auf welchen Petersen den Eisengehalt Seiner Analysen bezieht, in Quarz eingewachsen. A ist die directe, B die corrigirte Analyse, C die berechneten Werthe der Formel  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{BiS}_3$ . Ausserdem ergaben sich noch Spuren von Sb und As :

	S	Bi	Cu	Fe	Summe
A (gef.)	19,06	59,09	20,32	0,40	98,87
B (corr.)	19,06	60,56	20,38	—	100,00
C (ber.)	18,92	61,99	19,09	—	100,00.

*Plagionit* entdeckte F. Sandberger (7) in linsen- <sup>Plagionit.</sup>

(1) Jahrb. Min. 1869, 207. — (2) Ausser a. a. O. auch daselbst 863; Pogg. Ann. CXXXVI, 506; Chem. News XIX, 287. — (3) Aus dem neunten Bericht des Offenbacher Vereins für Naturkunde in J. pr. Chem. CVI, 141; Jahrb. Min. 1869, 368. — (4) Aus den Nachrichten von d. Ges. d. Wissensch. in Göttingen 1869, 16 in Ann. Chem. Pharm. CLI, 374; Sill. Am. J. [2] XLVIII, 441; Chem. News XX, 177; Jahrb. Min. 1869, 868. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1866, 913. — (6) Jahrb. Min. 1869, 847. — (7) Jahrb. Min. 1869, 312.

großen Krystallen der Combination  $\pm P . O P .$  mit dem Kantenwinkel  $P = c. 134^{\circ}27'$  auf dem Wenzelgange bei Wolfach (Schwarzwald).

**Skleroklas.** Derselbe (1) beschreibt *Skleroklas* von Hall in Tyrol.

**Boulangerit.** G. vom Rath (2) analysirte den *Boulangerit*, früher für Bournonit gehalten, von alten Halden der Grube Silbersand bei Mayen (Rheinlande), wo derselbe als Umhüllung von bis zollgroßen Körnern von Blende, Bleiglanz, Eisenspath und Quarz vorkommt. Härte = 3, spec. Gew. = 5,935. A und B sind die Analysen, C die Werthe der Boulangeritformel :

	S	Sb	Pb	Summe
A (gef.)	18,62	22,93	55,82	97,37
B "	18,51	25,65	56,14	100,30
C (ber.)	18,21	22,83	58,96	100,00.

**Rothgültig.** R. Senfter (3) analysirte *Rothgültig* vom Wenzelgang bei Wolfach (Schwarzwald), spec. Gew. = 5,90 (A), Th. Petersen (4) solches von Andreasberg (B) :

	S	Sb	As	Ag	Summe
A	18,28	24,81	—	57,01	100,10
B	17,70	22,35	1,01	58,03	99,09.

**Fahlerz.** F. Sandberger (5) beobachtete die Ausscheidung von Kupferkies und Kupferglanz aus dem *Fahlerze* von Wolfach und beweist durch Rechnung, wie dasselbe außer diesen beiden Mineralien noch Zinkblende, Sprödglaserz und Antimonglanz liefert, lauter Substanzen, die sich bei Wolfach unter Verhältnissen finden, welche ihre Entstehung aus dem Fahlerze wahrscheinlich machen. Die Verwitterung desselben Fahlerzes liefert außer einer nicht näher untersuchten braunrothen Masse Antimonblüthe, durch Stiblith gelb gefärbt.

(1) Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 21; Jahrb. Min. 1869, 369. — (2) Pogg. Ann. CXXXVI, 480; Jahrb. Min. 1869, 746. — (3) Jahrb. Min. 1869, 310; J. pr. Chem. CVI, 143. — (4) J. pr. Chem. CVI, 143; Jahrb. Min. 1869, 480. — (5) Jahrb. Min. 1869, 301.

*Polyargyrit* oder *Weichglaserz* nennt Th. Petersen (1) <sup>Polyargyrit.</sup> ein von F. Sandberger (2) in Wolfach (Schwarzwald) aufgefundenes Sulfosalz, das noch basischer als Polybasit ist, da es nach der Formel  $12 \text{AgS}, \text{SbS}_3$  zusammengesetzt ist. Die regulären Krystalle zeigen die Combination  $\infty \text{O} \infty . m \text{Om.O}$ , sind aber gewöhnlich verzerrt und nach  $\infty \text{O} \infty$  spaltbar. Eisenschwarz metallglänzend, *geschmeidig*. Härte = 2,5, spec. Gewicht = 6,933 bis 7,014 bei 18°, 2. Leicht schmelzbar, in  $\text{NO}_3$  unter Abscheidung von S und einem weissen Pulver löslich. Die Untersuchung gab ausser Spuren von As und Pb als Mittel aus drei Analysen die Werthe A, die unter B entsprechen der Formel :

	S	Sb	Ag	Zn	Fe	Summe
A (gef.)	14,78	6,98	76,70	0,80	0,36	99,12
B (ber.)	14,47	7,37	78,16	—	—	100,00.

Den *Enargit* von Mancayan auf Luzon beschreibt C. <sup>Enargit.</sup> Zerr enner (3).

F. Sandberger (4) belegt das von Ihm provisorisch <sup>Epigenit.</sup> als *Arsenwismuthkupfererz* (5) von der Grube Neuglück bei Wittichen aufgeführte Mineral mit dem Namen *Epigenit*. Es krystallisirt in kurzsäulenförmigen rhombischen Krystallen der Combination  $\infty \text{P} . m \text{P} \infty . m \text{P} \infty$ . Säulenwinkel =  $110^\circ 50'$  annähernd. Stahlgrau mit schwarzem Strich und schwarzen und blauen Anlaufsfarben. Härte = 3,5. In der Röhre sublimirt zuerst Schwefel, dann Schwefelarsen, eine Reaction, die das Mineral mit Enargit theilt und die auf das Vorhandensein von  $\text{AsS}_3$  deutet. In  $\text{NO}_3$  leicht unter Abscheidung von S löslich. Th. Petersen (6) lieferte die Analyse unter A. Da ganz reine Krystalle sich frei von Wismuth erwiesen, dagegen im

(1) Pogg. Ann. CXXXVII, 387; Chem. News XX, 106. —

(2) Jahrb. Min. 1869, 310. — (3) Berg- u. hüttenm. Zeit. XXVIII, 105 u. 113; Jahrb. Min. 1870, 230. — (4) Jahrb. Min. 1869, 205 u. 862. —

(5) Vgl. Jahresber. f. 1869, 995 u. 1022. — (6) Pogg. Ann. CXXXVI, 502; Jahrb. Min. 1869, 205 u. 862; Chem. News XIX, 287.

Baryt der Gangmasse überall Wittichenit eingesprengt ist, so wurde das Bi nebst entsprechendem Cu und S in Abzug gebracht (B), worauf die Analyse der Formel  $6RS, AsS_3$  entsprach, worin  $RS = 3Cu_2S + 3FeS$  ist. Ag und Zn wurden nur in Spuren nachgewiesen. Unter C ist die Berechnung der Formel beigelegt :

	S	As	Bi	Fe	Cu	Summe
A (gef.)	31,57	12,09	2,12	13,43	40,32	99,53
B (corr.)	32,34	12,78	—	14,20	40,68	100,00
C (ber.)	33,58	14,32	—	16,08	36,07	100,00.

Epiboulangerit.

Web sky (1) führt unter dem Namen *Epiboulangerit* ein neues Mineral auf, das sich in rhombischen dunkelbleigrauen Nadeln mit Bleimineralien und Arsenkies auf Gängen in der Grube Bergmannstrost zu Altenberg, Schlesien, vorfand. Spec. Gew. = 6,309. Die Analysen ergaben für feine abgeschlämmte Nadeln die Werthe A, für gröberes Material B und für einen Boulangerit von 5,825 spec. Gew., auf dem der Epiboulangerit gelegentlich aufsitzt, die Werthe C :

	S	Sb	Pb	Ni	Fe	Zn	Summe
A	21,31	20,23	54,88	0,30	0,84	1,32	98,89
B	21,89	20,77	56,11	0,20	0,60	0,29	99,86
C	18,51	20,96	58,73	—	2,13	—	100,33.

Unter Annahme einer Beimengung von Zinkblende führen die Analysen A und B auf die Formel  $3PbS, SbS_3 + 3(3PbS, SbS_3)$ .

Oxyda.  
Antimon-  
blüthe.

F. Sandberger (2) bemerkt, daß sich Suckow's Analyse einer *Antimonblüthe* angeblich von Wolfach (Schwarzwald) unmöglich auf diesen Fundort, sondern vermuthlich auf Allemont beziehe, da sie freies Sb angiebt, das zu Wolfach nie vorkommt.

Borsäure.

Geschichtliche Notizen über die Gewinnung der *Borsäure* liefert Henkel (3).

(1) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 747; Jahrb. Min. 1870, 351. — (2) Jahrb. Min. 1869, 316. — (3) Arch. Pharm. [2] CXXXVII, 57.

Sadebeck (1) beschreibt *Zinnsteinzwillinge* von <sup>Zinnstein.</sup> Graupen, Böhmen, nach dem gewöhnlichen Gesetz aber ohne einspringende Winkel.

Ausführlichere namentlich statistische Nachrichten über das Vorkommen des *Zinnerzes* auf Banka publicirt J. Müller (2); in demjenigen, das sich in Körnern im Kaolin von La Lizolle, Dép. Allier, findet, wies St. Meunier (3) viel Tantal und Niob nach.

E. Becker (4) giebt für *Quarze* mit P 2 einen neuen <sup>Quarz.</sup> Fundort neben Uruguay, Oberstein und Lake superior an: *Baveno*. Ueber Deformitäten an Krystallen aus Drusen des Granits von Striegau berichtet Websky (5).

Durch Größe ausgezeichnete *Rauchtopase*, bis 134 Kilo schwer, wurden am Tiefengletscher in der Schweiz aufgefunden (6). Die Ursache ihrer Färbung sucht Flückiger (7) nach dem Ausfall Seiner Experimente in der Beimengung einer organischen Substanz, während Perty (8) auf die Möglichkeit einer rein optischen Ursache hinweist.

*Quarzkügelchen* aus den Hohlräumen der schwefelführenden Gesteine von Swoszowice zeigen eine Ueberwindung, die V. von Zepharovich (9) auf einen ähnlichen Proceß zurückführt, wie ihn F. Sandberger für die Pseudomorphosen von Olomozan annahm (10). Nach Borický enthalten die Kügelchen sammt Ueberzug neben Spuren von CaO, NaO und Cl:

SiO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HO
86,56	0,98	5,63	3,28.

(1) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 251. — (2) Arch. Pharm. [2] CXXXVII, 62. — (3) Compt. rend. LXVIII, 1136. — (4) Pogg. Ann. CXXXVI, 626; Jahrb. Min. 1869, 748. — (5) 47. Jahresber. der Schlesischen Ges. für vaterländ. Cultur 41; Jahrb. Min. 1870, 353. — (6) Pogg. Ann. CXXXVI, 637; Verh. d. naturforsch. Ges. zu Basel V, 239; Jahrb. Min. 1869, 580; Mittheilungen d. naturforsch. Ges. zu Bern 1868, 154; Berg- u. hüttenm. Zeitung XXVIII, 229; Journ. Min. [6] XV, 669. — (7) Mittheilungen d. naturforsch. Ges. zu Bern 1869, XXII u. XXV. — (8) A. a. O. XXVII. — (9) Jahrb. geolog. Reichsanst. XIX, 227. — (10) Vgl. Jahresber. f. 1867, 1010.

Den *Chalcedon* von Beechworth, Australien, mit krystallähnlichen Begrenzungsflächen beschreibt C. Zerner (1).

Nach Ihm und Ferber (2) sind die bekannten Chalcedone von Trestyan, Siebenbürgen, keine Pseudomorphosen, sondern Rhomboëder mit dem dem Quarz zukommenden Winkel.

Tridymit.

A. von Lasaulx (3) fügt zu den von vom Rath und Sandberger (4) angeführten Fundorten des *Tridymits* noch Alleret (Dép. Haute Loire), und unter der Voraussetzung, daß der Sandberger'sche, nur allgemein als „Mont Dore“ bezeichnete Fundort der Puy de Sancy (Val de l'enfer) ist, noch einen neuen aus dem Mont Dore: Puy Capucin bei. Am letzteren Fundort tritt der Tridymit in den Hohlräumen eines Trachyts, am ersteren in den trachytischen Einschlüssen oder Blasenraumerfüllungen eines eigenthümlichen dichten hornsteinartigen Gesteins auf. Die Analyse ergab 96,0 SiO<sub>2</sub>. Die mikroskopische Untersuchung liefs Poren und einzelne sog. Krystallite erkennen. Dagegen fehlten die für Quarz charakteristischen Gasbläschen. In Seiner Arbeit über Darstellung krystallisirter Kieselsäure (5) giebt G. Rose (6) mikroskopischen Tridymit im Opal von Kosemitz (Schlesien), von Island, von Hüttenberg (Kärnthen), Kaschau (Ungarn) und Zimapan (Mexico) an, theils in kleinen Prismen mit 0 P, theils in rundlichen Tafeln, durch deren Beimengung die Opale an Durchsichtigkeit verlieren. Der von Fuchs und Rammelsberg (7) gefundene Rückstand beim Auflösen des Opals in Kalilauge, von diesen Autoren als Quarz gedeutet, ist nach Ihm Tridymit.

- (1) Berg- u. hüttenm. Zeitung XXVIII, 59; Jahrb. Min. 1870, 230.  
 — (2) Berg- u. hüttenm. Zeitung XXVIII, 438. — (3) Jahrb. Min. 1863, 66. — (4) Jahresber. f. 1868, 1001. — (5) Vgl. diesen Jahresber. 246.  
 — (6) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, 398; Berl. Acad. Ber. 1869, 461; J. pr. Chem. CVIII, 256; Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 302. —  
 (7) Jahresber. f. 1860, 141.

An künstlich dargestelltem wies M. Schultze (1) nach, daß derselbe wie Bergkrystall optisch positiv sei.

Ueber eine  $\text{SiO}_2$ -Modification (Tridymit?) in einem Meteoriten siehe das Nähere daselbst.

G. vom Rath (2) weist an *Eisenglanzen* von Laach <sup>Eisenglanz.</sup> Abweichungen von den gewöhnlich angegebenen Winkeln nach.

Eine Zwillingsverwachsung nach dem Arragonitgesetze beschreibt A. Schrauf (3) von einem mikroskopischen Einschluss im Aventurineldspath.

Sadebeck (4) fand an einem *Magneteisenkrystall* <sup>Magneteisen.</sup> von Achmatowsk das neue Trapezoëder  $7/8\text{O}^{1/2}$ .

D. Forbes (5) analysirte Magneteisen, das in Gesellschaft von Waschgold im Kildonanthale, Schottland (A), vorkommt, von 5,08 spec. Gewicht, Mussy (6) ein solches von Rivernet, Dép. Ariège, Südfrankreich, im Gemenge mit Eisenspath (B) :

	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{SiO}_2$	$\text{FeO, CO}_2$	$\text{MnO}$	P	S	X <sup>*)</sup>	Summe
A	91,26	8,08	0,71	—	—	—	—	—	100,00
B	47,7	—	—	41,5	0,6	0,7	0,9	8,4	99,8.

<sup>\*)</sup> Gangmasse.

Das Auftreten als Rinde eines Meteoreisens ist unter Meteoriten besprochen.

Einen dem *Hercynit* nahestehenden *Spinell* von Peeks- <sup>Spinell.</sup> kill, New-York, untersuchte Cl. A. Wollé (7). Das grüne, in dünnen Splittern durchsichtige Mineral ist mit Magneteisen innig gemengt, von dem es Wollé durch Salzsäure trennte. Es findet sich in grossen Parteen in Hornblendegneiss, ist unschmelzbar und giebt vor dem Löthrohr die Eisenreactionen. Härte = 7,5, spec. Gewicht 3,58.

(1) Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. in Bonn 1869, 119. — (2) Pogg. Ann. CXXXVIII, 586. — (3) Wien. Acad. Ber. (erste Abth.) LX, 1024. — (4) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 489; Jahrb. Min. 1869, 749. — (5) Phil. Mag. [4] XXXVII, 327. — (6) Ann. Min. [6] XVI, 572. — (7) Sill. Am. J. [2] XLVIII, 350; Chem. Centr. 1870, 85.

<sup>Spinell.</sup> Wollé fand 12,84 MgO, 29,40 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 60,79 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, in Summe 103,03. Unter der Annahme von 21,74 FeO und 5,26 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Summe 100,63) entspricht die Zusammensetzung der Formel eines Spinells, in welchem  $RO = \frac{1}{2} MgO + \frac{1}{2} FeO$  und  $R_2O_3 = \frac{19}{20} Al_2O_3 + \frac{1}{20} Fe_2O_3$ .

A. Damour (1) beschreibt unter dem Namen *Jakobsit* ein Mineral, das in Jakobsberg, Wermland, mit weißem Glimmer und Kupfer in Kalkspath vorkommt. Es krystallisirt in regulären Octaëdern, ist schwarz, glänzend, magnetisch; Strich schwarzbraun, ritzt Glas. Spec. Gew. = 4,75 (bei 16°). Unschmelzbar, von NO<sub>5</sub> unzersetzbar, in HCl unter schwacher Chlorentwicklung langsam löslich. Das Mittel aus vier Analysen gab :

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	ZnO	Summe
68,25	24,35	6,43	Spur	99,03.

Die Menge des bei der Reduction durch Wasserstoff erhaltenen Sauerstoffs, sowie die Chlorentwicklung beim Auflösen in HCl, bestimmt Damour, einen Theil des Mn als Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anzunehmen und die Analyse folgendermaßen umzurechnen :

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	ZnO	Summe
68,25	4,21	20,57	6,41	Spur	99,44

der Formel (Mn, Mg)O, (Fe, Mn)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entsprechend, so daß der Jakobsit der Spinellreihe angehören würde.

Rothe octaëdrische Krystalle aus dem Basalttuff der Dornburg, Nassau, analysirte Kosmann (2) :

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	MgO	Summe
6,36	5,68	61,82	18,66	3,08	3,65	4,36	103,61.

Er berechnet daraus 13,09 Augit, 15,65 Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, 43,48 Magneteisen und 28,22 RO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, worin  $RO = \frac{2}{3} Fe + \frac{1}{3} MgO$  ist und betrachtet sie als eine Mischung von Augit und einem neuen titanhaltigen Gliede der *Spinellgruppe*.

(1) Compt. rend. LXIX, 168; Ber. d. deutsch. chem. Ges. II, 431; Chem. News XX, 69; Jahrb. Min. 1870, 103. — (2) Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. in Bonn 1869, 145; Jahrb. Min. 1870, 234.



J. Clouet (1) hat Seiner Arbeit über *Chromeisen*<sup>Chrom Eisen.</sup> eine zweite ausführlichere folgen lassen, der wir folgende Analysen entnehmen.

1. Ile à Vaches, Domingo. 2. Baltimore. 3. Wilmington. 4. Christiania. 5. Var, Frankreich. 6. Ungarn. 7. Katharinenburg. 8. Orenburg. 9. Karahissar, Kleinasien. 10. Drontheim. 11. Steiermark. 12. Viatka, Rußland. 13. Alt-Orzowa (Banat). 14. Indien. 15. Californien. 16 und 17. Shetlandsinseln. 18. Australien. Unter 19. fügen wir die Analyse eines Chromeisens von Baltimore, von J. H. H. Corbin (2) ausgeführt, bei :

	FeO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Summe
1.	48,46	51,53	—	—	—	100,00
2.	42,31	45,00	3,20	5,40	4,09	100,00
3.	42,78	45,50	3,00	6,66	2,06	100,00
4.	37,77	40,00	4,20	4,80	13,23	100,00
5.	34,79	37,00	2,53	13,15	12,53	100,00
6.	29,60	31,48	7,30	16,77	14,85	100,00
7.	23,27	49,49	7,07	6,77	13,40	100,00
8.	24,92	53,00	3,05	8,05	10,98	100,00
9.	24,92	53,00	2,15	7,62	12,31	100,00
10.	19,72	42,00	5,00	12,00	21,28	100,00
11.	24,92	53,00	2,50	8,00	11,58	100,00
12.	18,18	58,00	2,20	10,00	11,62	100,00
13.	18,33	48,72	5,26	12,60	15,09	100,00
14.	35,70	47,50	1,50	9,30	6,00	100,00
15.	23,84	42,20	5,48	13,60	14,88	100,00
16.	24,93	44,20	6,10	7,47	17,30	100,00
17.	23,14	41,00	8,85	10,15	16,86	100,00
18.	23,40	33,20	8,00	18,00	17,40	100,00
19.	44,48	40,79	2,12	4,20	5,12	99,12 *).

\*) Incl. 2,82 CaO und Spuren von MnO und PO<sub>3</sub>.

Ueber Clouet's Interpretation dieser Analysen, sowie die gegentheiligen Ansichten E. Peligot's wurde bereits referirt (3).

(1) Ann. chim. phys. [4] XVI, 90. — (2) Sill. Am. J. [2] XLVIII, 847; Chem. Centr. 1870, 35. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1868, 1003.

**Hausmannit.** Einen synthetischen *Hausmannit*krystall von Oehrenstock, Thüringen, beschreibt C. Zerrenner (1).

**Chrysoberyll.** An *Chrysoberyll*zwillingen aus den Smaragdgruben an der Tokowaja weist C. Klein (2) die Flächen  $2P_{\infty}$  und  $OP$  als überhaupt neu,  $\bar{P}_{\infty}$  als für den russischen Chrysoberyll neu nach.

**Oxydhydrate.**  
**Turgit.** How (3) analysirte einen *Turgit* von Terry Cope, Neu-Schottland, in Begleitung von Brauneisenstein, und fand neben 94,49  $Fe_2O_3$  5,51 HO. Die Formel  $2Fe_2O_3$  HO erfordert 5,32 HO.

**Diaspor.** R. Hermann (4) untersuchte drei *Diaspor*varietäten aus dem Smirgelbruche bei Mramorsk, District Katharinenburg. A) braungelbe, stark glänzende, zellig verwachsene blätterige Aggregate; B) milchweiß, auch gelblich und bräunlich, parallelfaserig in schmalen Gängen und Schnüren im Smirgel, die Fasern senkrecht zu den Gangwänden; C) großblätterige Aggregate von grauer Farbe:

	Spec. Gew.	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	HO	$PO_3$	Summe
A	3,40	77,95	6,60	15,00	0,45	100,00
B	3,28	77,90	6,50	14,00	1,60	100,00
C	3,35	67,15	5,00	15,00	12,85	100,00

**Hydrargillit.** Derselbe (5) analysirte *Hydrargillit* von Chester County (A) und von Villa ricca in Brasilien (B). A bildet stalaktitische Ueberzüge auf Brauneisenstein, Härte = 3, spec. Gew. = 2,35. B tritt in haselnußgroßen Kugeln auf, durch Brauneisenstein verkittet, theils dicht, theils radialfaserig; Härte = 3, spec. Gew. = 2,39. Unter C ist die Formel  $Al_2O_3$ , 3 HO berechnet:

	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	HO	$SiO_2$	$PO_3$	MgO	FeO	Summe
A	63,84	—	33,45	1,50	0,91	Spur	Spur	99,70
B	63,60	2,00	34,40	—	—	—	—	100,00
C (ber.)	65,54	—	34,46	—	—	—	—	100,00

(1) Berg- u. hüttenm. Zeitung XXVIII, 105; Jahrb. Min. 1870, 280. — (2) Jahrb. Min. 1869, 548. — (3) Phil. Mag. XXXVII, 268. — (4) J. pr. Chem. CVI, 70. — (5) J. pr. Chem. CVI, 68, 72; Chem. News XIX, 237; Jahrb. Min. 1869, 579 und 749.

R. Niemtschik (1) giebt für *Brucit* den neuen <sup>Brucit.</sup> Fundort Gülsen bei Kraubath, Steiermark, an, wo er sich auf alten Halden als Kern von Magnesitknollen, die von Serpentin und Pikrosmin durchwachsen sind, vorfindet.

Church (2) nennt ein blaßblaues Mineral, das im Namaquadistricte Südafrikas in seidenartigen dünnen Büscheln vorkommt, *Namaqualit*. Beim Erhitzen schwärzt sich das Mineral und giebt Wasser ab. Härte = 2,5. Spec. Gew. = 2,49. Das Mittel aus fünf Analysen giebt:

$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CuO}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{HO}$	$\text{SiO}_2$	Summe
15,29	44,74	2,01	3,42	32,38	2,25	100,09.

Er betrachtet dasselbe (unter der Annahme einer theilweisen Vertretung des  $\text{CuO}$  durch  $\text{CaO}$  und  $\text{MgO}$  und der Kieselsäure als bloßer Verunreinigung) als ein Kupferoxydthonerdehydrat.

F. von Kobell (3) bespricht die Rammelsberg'sche Hypothese (4) über die Rolle, welche der Wasserstoff des sog. basischen Wassers in der chemischen Constitution spielt. Er macht darauf aufmerksam, daß eine Reihe der durch diese Hypothese erreichten Vereinfachungen der Formel und Berücksichtigungen der Isomorphieen auch durch die Annahme der Vertretung von  $\text{RO}$  durch  $\text{HO}$  und von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch  $\text{RSiO}_3$  sich gewinnen lassen. Zur Erklärung der Thatsache, daß das Wasser der Hydro-silicate ungleich stark gebunden ist, genügt Ihm die Annahme, es bilde sich beim Glühen eine neue Species, für welche die stärkere Verwandtschaft zum  $\text{HO}$  charakteristisch ist, wie sich durch Glühen aus Pyrolusit Hausmannit, aus Eisenkies Magnetkies entwickelt, die nun ihren O und

(1) Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 227 u. 302 aus Mittheilungen des naturwiss. Vereins in Steiermark. — (2) Chem. Soc. J. [2] VIII, 1; Chem. News XX, 53 u. 258; Ber. d. deutsch. chem. Ges. II, 719; Chem. Centr. 1870, 98; Jahrb. Min. 1870, 897. — (3) Münchener Sitzungsber. 1869, I, 357; J. pr. Chem. CVII, 159; Chem. News XX, 119. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1868, 1004.

S viel stärker binden. Zugleich macht Er darauf aufmerksam, wie Nebenumstände, z. B. die Grösse der Oberfläche, alterirend auf die Menge des abgegebenen Krystallwassers einwirken können. So hatte ein Stück Apophyllit von 3 Grm. nach zwei Minuten Glühen 0,15 Grm. verloren, Pulver desselben Gewichts in gleicher Zeit 0,34 Grm. Analcim im Stück war nach vier Glühungen noch nicht vollständig entwässert, Pulver von gleichem Gewicht schon nach drei Versuchen.

Berechnung  
der Formeln.

G. Tschermak (1) und J. P. Cooke (2) geben neue Methoden der Berechnung des Sauerstoffsquotienten, resp. Ersetzung desselben durch andere Verhältnisszahlen an.

Silicate  
mit Basen  
RO.  
Wollastonit.

G. vom Rath (3) stellte eine Reihe Messungen an einem *Wollastonit*krystall vom Vesuv an. Eine neue Fläche wurde als  $\infty \frac{1}{2}P$  bestimmt bei Annahme der von Naumann adoptirten Stellung und eines Prisma's als Grundprisma, das die Axenverhältnisse 1,053 : 1 : 0,968 giebt, und des Axenwinkels  $95^{\circ}29'49''$ . Das früher von Ihm als Grundprisma angenommene wird hierbei  $\infty P^{\frac{3}{2}}$ . Auch Er spricht sich gegen die Möglichkeit einer Vereinigung mit Augit aus.

Augit und  
Hornblende.

G. Tschermak (4) betrachtet die thonerdehaltigen *Augite* als isomorphe Mengungen der beiden Silicate  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $2\text{SiO}_2$  und  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , die thonerdehaltigen *Hornblenden* als solche der drei Silicate :  $\text{CaO}$ ,  $3\text{MgO}$ ,  $4\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $2\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{SiO}_2$  und  $\text{NaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $4\text{SiO}_2$ . Ueber Seine Untersuchungen des Verhaltens in Dünnschliffen siehe Geologie.

(1) „Die Porphyrgesteine Oesterreichs“. Wien, 27. — (2) Sill. Am. J. [2] XLVII, 386. — (3) Pogg. Ann. CXXXVIII, 484; Jahrb. Min. 1870, 478. — (4) „Die Porphyrgesteine Oesterreichs“. Wien, 13; Ber. d. deutsch. chem. Ges. II, 384; Zeitschr. Chem. 1869, 634.

Untersuchungen des *Hypersthens* auf Schillern und <sup>Hypersthen-</sup> Dichroismus stellt Kosmann (1) an.

*Amblystegit* nennt G. vom Rath (2) ein rhombisches <sup>Amblystegit.</sup> Mineral aus einer Laacher Bombe mit den Axenverhältnissen  $0,971 : 1 : 0,570$  in den Formen  $\bar{P}$ ,  $2P2$ ,  $\bar{P}2$ ,  $\frac{3}{2}P\frac{3}{2}$ ,  $\infty P$ ,  $\infty \bar{P}2$ ,  $\frac{1}{4}P\infty$ ,  $\infty \bar{P}\infty$ ,  $\infty P\infty$ . Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet. Bruch muschelrig, diamantähnlicher Glasglanz, Farbe braun bis röthlichbraun, Strich grau ins Grüne, Härte beinahe gleich Quarz. Durch HCl unzersetzlich ist es vor dem Löthrohr schwer schmelzbar. Das Pulver, das durch den Magneten von fein beigemengtem Magneteisen gereinigt werden mußte, hatte ein spec. Gewicht von 3,454 bei  $20\frac{1}{2}^{\circ}$ . Vergesellschaftet war das Mineral mit Oligoklas, Glimmer, Magneteisen (theils in deutlichen Octaëdern, theils in kleinsten Partikelchen beigemengt), seltener Eisenglanz und Augit. Unter Abweisung der Identität mit Hypersthen faßt vom Rath, fußend auf die Resultate der Analyse A, das Mineral als eine besondere Species der thonerdehaltigen Augite und giebt ihm die Formel  $16 \frac{R}{Si} \} O_3 + Al_2O_3$ . Für  $R = 1 Mg + 1 Fe$  stellen sich die Werthe B heraus :

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	FeO	Summe
A (gef.)	49,8	5,05	17,7	0,15	25,6	98,80
B (ber.)	48,99	5,25	16,85	—	29,41	100,00.

V. von Lang (3) vereinigt im Gegentheil die fragliche Mineralspecies mit Hypersthen.

Ueber *Enstatit* in Meteoriten, siehe Meteoriten. <sup>Enstatit.</sup>

*Hortonolit* nennt G. J. Brush (4) einen Eisen-Man- <sup>Chrysolith.</sup> gan-Magnesia-Chrysolith. Derselbe findet sich zu Monroe,

(1) Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. in Bonn 1869, 15 u. 21; Jahrb. Min. 1869, 368 u. 532. — (2) Pogg. Ann. CXXXVIII, 529; Chem. Centr. 1870, 68; Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. 1869, 118; Jahrb. Min. 1870, 345. — (3) Pogg. Ann. CXXXIX, 319; Chem. Centr. 1870, 211. — (4) Sill. Am. J. [2] XLVIII, 17; Chem. News XX, 154; Jahrb. Min. 1870, 103.

**Chrysolith.** Orange county, New-York, in Kalkspath oder mit Magnet-eisen in Hohlräumen desselben. Das Mineral ist gelb bis dunkelgelbgrün, in größeren Massen fast schwarz, die Kry-stalle erscheinen durch Bedeckung mit fremder Substanz schwarz. Härte = 6,5, spec. Gewicht = 3,91. Vor dem Löthrohre wird es schwarz und magnetisch und giebt mit Glasflüssen die Reactionen auf Fe, SiO<sub>2</sub> und Mn. Salz-säure zersetzt es gänzlich unter Gelatiniren. Stets ist der Masse Magneteisen, mitunter auch Graphit innig beigemennt. Ersteres wurde aus der zur Analyse verwendeten Substanz durch den Magneten entfernt. Zwei Analysen, von W. G. Mixter ausgeführt, ergaben :

SiO <sub>2</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	KO	X*)	Summe
83,52	44,28	4,72	16,79	Spur	0,30	0,26	99,87
83,66	44,46	3,98	16,56	Spur	0,47	0,26	99,39

\*) Glühverlust.

Wie diese Zusammensetzung, so führte auch die von J. M. Blake angestellte krystallographische und optische Untersuchung auf Chrysolith zurück. Sie ergab den Chry-solithwinkeln sehr angenäherte Werthe und als auftretende Flächen :  $OP$ ,  $\infty P\infty$ ,  $\infty \bar{P}2$ ,  $\bar{P}\infty$ ,  $\bar{P}\infty$ ,  $\bar{P}2$ ,  $\bar{P}4$ . Neben einer Spaltbarkeit nach den Flächen eines Prisma's tritt solche nach  $OP$  und vielleicht nach  $\infty \bar{P}\infty$  auf.

C. Fuchs (1) beobachtet *rothen Olivin*, wie ihn G. vom Rath (2) bei Laach fand, in der Lava der Insel Bourbon und führt die Färbung auf Eisenoxyd, durch Glühen unter Luftzutritt entstanden, zurück.

**Gadolinit.** Descloizeaux (3) trennt die *Gadolinite* in drei Gruppen. Die erste ist monoklinisch (Axenverhältniß 1 : 0,848 : 0,530,  $C = 90^{\circ}32'$ ,  $\infty P = 116^{\circ}$ ) mit reichem Ge-halt an Beryllerde (Hitteröe), die zweite sind hyaline Pseudo-morphosen der ersten Gruppe, einfach brechend, ohne allen

(1) Jahrb. Min. 1869, 577. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1868, 1006. — (3) Ann. chim. phys. [4] XVIII, 305; Compt. rend. LXVIII, 1114; Chem. News XIX, 247.

Gehalt an Beryllerde (Ytterby), die dritte mit 2 bis 6 pC. Beryllerde enthält Mengungen der beiden ersten Gruppen in unbestimmten Verhältnissen. C. Rammelsberg (1) benutzt die neue krystallographische Auffassung zum Beweis einer Isomorphie zwischen Gadolinit, Datolith und Euklas, eine Annahme, die Seine bekannte Auffassung der Rolle des Wassers der Silicate stützen soll.

Für das *Kieselwismuth* von Schneeberg stellt G. vom Rath (2) in Folge zweier Analysen (A und B) die Formel  $2 Bi_2O_3, 3 SiO_2$  auf, deren Werthe unter C berechnet sind :

Silicate  
mit Basen  
 $R_2O_3$ .  
Kieselwis-  
muth.

	$SiO_2$	$Bi_2O_3$	$PO_5$	$Fe_2O_3$	Summe
A	15,93	80,61	0,28	0,52	97,34
B	16,52	82,23	1,15		99,90
C (ber.)	16,13	83,87	—		100,00.

Glühverlust nach drei Versuchen = 0,44; 0,44 und 0,27. Fl war *nicht* vorhanden. Spec. Gewicht = 6,106 bei 17°. Die Angabe einer Zwillings- und Drillingsverwachsung, bei welcher sich die tetraëdrischen Kanten der zusammensetzenden Individuen unter 60° schneiden sollen, wird als krystallographisch unmöglich nachgewiesen und auf Zufälligkeit zurückgeführt. Im Gegensatz zu der gewöhnlichen Angabe einer Spaltbarkeit nach  $\infty O$  war weder diese noch eine andere nachweisbar.

Die Discussion der Tschermak'schen Theorie über die *Zusammensetzung der Feldspathe* (3), an welcher sich schon früher Rammelsberg (4), Streng (5) und Bunsen (6) betheiligt hatten, war von G. vom Rath (7) wieder aufgenommen worden. Neuerdings gab Ihm (8)

Silicate  
mit Basen  
RO und  $R_2O_3$ .  
Zusammen-  
setzung der  
Feldspathe.

(1) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 807. — (2) Pogg. Ann. CXXXVI, 416; Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. in Bonn 1869, 27; Jahrb. Min. 1869, 576. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1865, 883. — (4) Jahresber. f. 1865, 885. — (5) Jahresber. f. 1865, 864. — (6) Jahresber. f. 1868, 1005. — (7) Jahresber. f. 1868, 1007. — (8) Pogg. Ann. CXXXVI, 424; Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. in Bonn 1869, 27 u. 143.

Zusammen-  
setzung der  
Feldspathe.

die Analyse [Nr. 1 und 2 (1)] des *Labradorits* aus dem Närödal (Norwegen) zu Angriffen gegen Tschermak Gelegenheit, welche Diesen zu Entgegnungen (2) und E. Ludwig zu Wiederholungen der Analyse veranlaßten, worauf G. vom Rath (3) Seinerseits wieder unter Beifügung einer neuen Analyse (Nr. 3) antwortete. Tschermak interpretirt die Ludwig'schen Analysen (Nr. 4 und 5) als ein Gemisch von 75 pC. Anorthit mit 25 pC. Albit (Bytownit, Nr. 10), G. vom Rath glaubt einen Labrador annehmen zu müssen (Nr. 9). Das spec. Gewicht bestimmte G. vom Rath zu 2,714, Tschermak zu 2,729. Der Vollständigkeit halber seien auch schon hier die Resultate der späteren Rammelsberg'schen Analysen (4) unter Nr. 6 und 7 beigelegt. Derselbe hält die Ludwig'schen Analysen für richtig, den Kieselsäuregehalt Seiner eigenen für zu hoch; macht aber aufmerksam, daß die Annahme einer Mischung aus 1 Mol. Albit und 5 Mol. Anorthit (Nr. 11) besser entspricht, als die Tschermak'sche Berechnung. Daß die Differenzen in den Analysen sich nicht durch Annahme einer nicht homogenen Substanz erklären lassen, beweist Er durch die Vergleichung der Zusammensetzung des in Salzsäure zersetzlichen Theils (55,36 pC. des Ganzen) mit der des unzersetzten. Der erstere stimmt (wie Nr. 8 zeigt) mit dem Ganzen überein.

Orthoklas.

Einen sehr flächenreichen *Orthoklaskrystall* vom St. Gotthard beschreibt A. Kenngott (5).

(1) Der Raumerparnifs wegen sind die sämtlichen Feldspathanalysen im Zusammenhange auf S. 1214 aufgeführt, auf welche Tabelle sich diese und die folgenden Nummern beziehen. — (2) Wien. Acad. Ber. (erste Abth.) LX, 145 u. 915; Pogg. Ann. CXXXVIII, 162; J. pr. Chem. CVIII, 311; Jahrb. Min. 1869, 753 und 1870, 348. — (3) Pogg. Ann. CXXXVIII, 171; Jahrb. Min. 1870, 105. — (4) Pogg. Ann. CXXXIX, 178; Chem. Centr. 1870, 132; vgl. außerdem die Bemerkung vom Rath's in Pogg. Ann. CXXXVIII, 549. — (5) Jahrb. Min. 1869, 753 aus Vierteljahrsschr. d. Züricher naturf. Ges.



C. G. Kreischer (1) untersuchte die mikroskopische <sup>Orthoklas.</sup> Structur des *Pegmatholiths* von Arendal, der neben regellosen Adern zwei Systeme sich rechtwinkelig kreuzender Linien entdecken läßt.

Einen *Feldspath* aus dem Tuff von Legenye, Ungarn, in schönen glänzenden Krystallen bestimmte Ditscheiner (2) krystallographisch als Adular, während v. Hauer's Analyse die Werthe unter Nr. 13 ergab.

*Orthoklase* aus dem Granite von Trewavas Head, Cornwall (vgl. Geologie), analysirte S. Haughton (3), Nr. 16 und 17.

Für die Richtigkeit Seiner Ansicht, die *Orthoklase* seien Verwachsungen von Adular und Plagioklas führt Tschermak (4) den *Loxoklas* an. Derselbe läßt sich bei einem spec. Gew. = 2,616 nach der E. Ludwig'schen Analyse (Nr. 12) als ein Gemisch von 30 Volumprocenten Adular und 70 Albit auffassen, womit das mikroskopische Bild des Minerals in Uebereinstimmung steht. Ein ähnliches Bild liefert nach Ihm der von vom Rath analysirte *Sanidin* vom Laacher See (5), indem nur einige Krystalle einfach und homogen sind, die übrigen dagegen Plagioklas in Lamellen und Bündeln enthalten. Im Gegensatz zu den Ansichten des Analytikers spricht Tschermak deshalb auch hier von einer *Mengung* aus 65,5 Volumprocenten Adular mit 34,5 Plagioklas.

G. vom Rath (6) beschreibt Beobachtungen am *Sanidin*. <sup>Sanidin.</sup> vom Vesuv, durch welche Seine Ansichten über die fortgesetzten Zwillingsbildungen nach dem Bavenoer Gesetz (7) sich bestätigen. Zugleich beschreibt Er Bavenoer Vierlinge an Hüttenproducten von Sangerhausen.

(1) Jahrb. Min. 1869, 208. — (2) Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 52. — (3) Phil. Mag. [4] XXXVII, 306; Jahrb. Min. 1869, 576. — (4) Wien. Acad. Ber. (erste Abth.) LX, 920. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1868, 1007. — (6) Pogg. Ann. CXXXVIII, 537. — (7) Vgl. die im Jahresber. f. 1868, 1007 citirte Abhandlung.

**Oligoklas.** In Drusen eines Sommaauswürflings, wesentlich aus Glimmer, Hornblende und Augit bestehend, wies G. vom Rath (1) neben Granat, Augit und wenig Nephelin *Oligoklas* nach, stets in Zwillingsbildungen nach drei verschiedenen Bildungsgesetzen. Spec. Gewicht = 2,601 bei  $18\frac{1}{2}^{\circ}$ . Zusammensetzung im Mittel aus zwei Analysen siehe Nr. 14.

**Albit.** Ueber *Albit*zwillinge von Saas berichtet F. Scharff (2). Als eine *Albit*varietät beschreibt S. Haughton (3) den sogenannten *Cleavelandit* (Analyse Nr. 15) aus dem Granit von Trewavas Head, Cornwall (vgl. Geologie).

**Anorthit.** Ueber *Anorthit*zwillinge vom Vesuv berichtet G. vom Rath (4).

Descloizeaux (5) macht darauf aufmerksam, daß mit dem Namen *Esmarkit* zwei gänzlich verschiedene Substanzen belegt werden, die mit einander Nichts als den Fundort Brække bei Brevig in Norwegen gemein haben. Die eine, in sechs- oder zwölfseitigen Säulen krystallisirt, ist ein Cordierithydrat, die andere dagegen ein *Anorthit*. Sie findet sich in derben lamellaren Massen, gewöhnlich von Quarz, mitunter von Skapolith, Praseolith und Glimmer durchsetzt. Die drei Spaltungsrichtungen schneiden sich unter den Winkeln des Anorthits. Das durchscheinende graulich-grüne oder blaue Mineral mit dem spec. Gewicht = 2,737 schmilzt schwer zu einem farblosen Glase und wird durch  $\text{NO}_3$  theilweise zersetzt. Die von Pisani ausgeführten Analysen Nr. 18 und 19, von denen sich Nr. 19 auf ein unter dem Namen Wernerit eingesandtes Mineral bezieht, stimmen mit Anorthit.

(1) Pogg. Ann. CXXXVIII, 464; Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. in Bonn 1869, 108; Jahrb. Min. 1870, 347. — (2) Jahrb. Min. 1869, 342. — (3) Phil. Mag. [4] XXXVII, 306; Jahrb. Min. 1869, 576. — (4) Pogg. Ann. CXXXVIII, 449; Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. in Bonn 1869, 144. — (5) Compt. rend. LXIX, 871; Ber. d. deutsch. chem. Ges. II, 563; Chem. News XX, 213.

A. Schrauf (1) unterwarf den *Labradorit* von Kiew <sup>Labradorit.</sup> und der Labradorküste einer genauen mikroskopischen Untersuchung, deren Hauptresultate sich in Folgendes zusammenfassen lassen. Die Kiew'schen Labradore, die einem Gabbro von 3,02 bis 3,15 specifischem Gewicht entstammen, zeigen gesetzmäßig vertheilt außer Spalten Krystallnadeln und dünne, meist quadratische Tafeln. Beiderlei Einschlüsse lassen sich jedoch wegen Kleinheit nicht specifisch bestimmen. Dagegen sind bei dem Mineral der Labradorküste die Nadeln auf Augit, Eisenglanz, Magneteisen (und Picotit?) zurückzuführen. Von durchsichtigen Einschlüssen unterscheidet Er neben Feldspath (Sanidin und vielleicht Albit), Quarz und Calcit theils quadratische, theils oblonge Tafeln, die Er, weil der Versuch sie des Nähern zu bestimmen nur „negative Resultate“ gab, Mikroplakite und Mikrophyllite nennt. In ihnen ist die Ursache des *Aventurisirens* zu suchen, wenn man diese Erscheinung als von eingelagerten Lamellen nachweisbar herrührend, von den übrigen Erscheinungen des Farbenschillerns lostrennt. Da beide Arten dieser Einschlüsse nicht in einer Ebene liegen, so tritt auch das Aventurisiren des Labradors doppelt ein. Für die Lage derselben ergibt sich, daß sich dieselbe nicht direct auf eine am Labrador bekannte Fläche beziehen lasse, daß vielmehr der Labrador durch die parallel zur Combinationskante von  $\infty P\infty$  und  $\infty P\infty$  eingelagerten Augitsäulen regelmässig zerklüftet ist, und daß die Mikroplakite und Mikrophyllite sich in diesen Spaltungen ansiedeln, und zwar erstere stärker, letztere weniger geneigt gegen die Fläche M.

A. C. Oudemans (2) publicirt ohne Angabe des Fundorts die Analyse eines weissen undurchsichtigen und nur wenig spaltbaren *Labradorits* (Nr. 20).

(1) Wien. Acad. Ber. (erste Abth.) LX, 996; Jahrb. Min. 1870, 356. — (2) J. pr. Chem. CVI, 56; Chem. News XIX, 214.

Nr.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	NaO	KO	X *)	Summe
1. vom Rath	51,24	31,31	—	15,63	—	1,86	—	0,15	100,19
2. „ „	50,26	nicht bestimmt							
3. „ „	51,78	30,77	—	16,23	nicht bestimmt				
4. Ludwig	48,94	33,26	—	15,10	—	3,30	—	—	100,60
5. „	49,43	33,36	—	14,85	—	3,36	—	—	100,91
6. Rammelsberg	51,35	32,50	—	15,33	nicht bestimmt				
7. „	49,77 **)	32,27	—	14,67	—	3,29	—	—	100,00
8. „	50,38	32,87	—	14,21	—	2,98	—	—	100,64
9. Labr. (ber.)	53,13	30,34	—	16,53	—	—	—	—	100,00
10. $\frac{1}{4}$ Alb. $\frac{3}{4}$ An. (ber.)	49,40	32,60	—	15,05	—	2,95	—	—	100,00
11. $\frac{1}{6}$ Alb. $\frac{5}{6}$ An. (ber.)	50,06	32,11	—	14,60	—	3,23	—	—	100,00
12. Ludwig	66,28	20,26	—	0,99	0,22	7,56	4,57	—	99,88
13. v. Hauer	67,12	19,13	—	1,00	—	5,02	9,35	—	101,62
14. vom Rath	62,36	23,38	—	2,88	—	7,42	2,66	0,13	98,83
15. Haughton	65,76	21,72	—	0,89	Spur	9,23	1,76	0,40	99,76
16. „	63,60	21,04	Spur †)	0,90	Spur	3,08	9,91	0,40	98,93
17. „	63,20	21,00	Spur †)	0,68	Spur	2,75	10,30	0,40	98,33
18. Pisani	47,50	33,70	—	15,40	0,56	1,84	0,59	0,94	100,53
19. „	48,78	32,65	0,87	13,32	1,15	2,59	0,63	1,30	101,79
20. Oudemans	58,1	27,9		9,4	Spur	5,1	—	—	100,5

\*) Gleichverlust. — \*\*) Aus der Differenz bestimmt. — †) Neben Spuren von Mn.

Analysen von Feldspathen aus ungarischen Andesiten und solche englischer Pechsteine, siehe Geologie.

**Leucit.** Ueber *Leucit* als mikroskopischen Felsgemengtheil, vgl. Geologie.

**Granat.** Websky (1) beschreibt und analysirt einen wasserhellen *Granat* von Jordansmühl, Schlesien, auf theilweise zersetztem Prehnit aufsitzend. Spec. Gewicht 3,609. Die Krystalle zeigen  $\infty O$  mit einer einem angedeuteten  $\infty On$  zuzuschreibenden Wölbung. Die Analyse wurde mit Material, das durch ein eingeschlossenes chloritartiges Mineral etwas verunreinigt war, angestellt, weshalb MnO, NiO, ein Theil der MgO und HO in Abzug zu bringen ist, wobei der Rest einen fast reinen Kalkthongranat vorstellt :

(1) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 753.

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	FeO	MnO	NiO	MgO	HO	Summe
37,88	21,13	31,28	4,19	0,45	0,18	2,88	1,08	99,17.

*Grossular* mit eingesunkenen Flächen beschreibt C. Zerrenner (1).

Zu dem bisher einzigen Fundorte des *Orthits* in vul-<sup>Orthit.</sup>canischen Gesteinen (Laach) fügt G. vom Rath (2) einen neuen bei: Vesuv. Von den beobachteten Flächen ist  $\frac{1}{2}P_{\infty}$  für vulcanischen Orthit, 2P2 für Orthit überhaupt neu. Als Grundprisma ist hierbei dasjenige von 109°34' angenommen.

D. Forbes (3) analysirte *Babingtonit* aus Devonshire.<sup>Babingtonit.</sup> Härte = 5,5. Spec. Gew. = 3,431 bis 3,436. Die schwarzgrünen, radialfaserigen Aggregate sind in Säuren fast ganz unzersetzlich, verlieren beim Erhitzen wenig hygroskopisches Wasser und reagiren nachher alkalisch. Die Rammelsberg'sche Formel  $9RO, SiO_2 + R_2O_3, 3SiO_2$ , worin  $RO = FeO, MnO, CaO$  und  $MgO$  und  $R_2O_3 = Fe_2O_3$  und  $Al_2O_3$  erfordert die Werthe unter B:

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	CaO	MgO	Glüh- verlust	Summe
A (gef.)	49,12	1,60	9,78	12,87	1,25	20,87	3,67	0,73	99,89
B (ber.)	50,28	11,17	15,08	23,47	—	—	—	—	100,00.

Bei der Berechnung ist  $R_2O_3$  als  $Fe_2O_3$ , RO als FeO und CaO, letztere im Verhältnisse  $CaO : FeO = 2 : 1$  angenommen worden. Vom Arendaler Babingtonit unterscheidet ihn der geringe Mangangehalt, der dort nach Rammelsberg 7,91 MnO beträgt.

Ueber Smaragdkrystalle berichtet C. Zerrenner (4).<sup>Smaragd</sup>

J. Boussingault (5) wies nach, daß die dichten *Smaragd*varietäten aus dem Kalk von Muzo, Neu-Granada,

(1) Berg- u. hüttenm. Zeitung XXVIII, 95; Jahrb. Min. 1870, 230. — (2) Pogg. Ann. CXXXVIII, 492; Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. in Bonn 1869, 108; Jahrb. Min. 1870, 346. — (3) Phil. Mag. [4] XXXVII, 328; Jahrb. Min. 1870, 108. — (4) Berg- u. hüttenm. Zeitung XXVIII, 11; Jahrb. Min. 1870, 230. — (5) Compt. rend. LXIX, 1249; Chem. Centr. 1870, 51; Chem. News XX, 311.

**Smaragd.** welche als Schmucksteine wegen zu geringer Durchsichtigkeit nicht verwendbar sind, mit den krystallisirten gleiche Zusammensetzung haben. Er fand als Mittel aus drei Analysen :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BeO	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> u. Ca	Summe	Spec. Gew.
67,2	19,4	12,7	0,4	Spur	99,7	2,640.

Der Glühverlust betrug 1,914 bis 1,925 pC. Zugleich wies Er die Feuerbeständigkeit des färbenden Stoffes nach, bestätigte also Vauquelin's und Wöhler's Ansicht, daß Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> das färbende Princip sei gegen Lévy, der einen Kohenwasserstoff annahm.

Gelegentlich Seiner Arbeit über die Constitution der Beryllerde (1) analysirte G. Klatzo (2) den *Beryll* von Limoges :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BeO	Summe
67,98	17,52	0,23	13,69	99,42
67,59	17,63	0,31	13,75	99,28.

**Glimmer.** *Glimmer* nach seinem Verhalten als Gesteinsbestandtheil in mikroskopischen Dünnschliffen untersuchte G. Tschermak. Die Resultate siehe unter Geologie.

E. Reusch (3) wendet zur Bestimmung zweiaxiger *Glimmer* die Körnerprobe mittelst eines Körners von 40<sup>mm</sup> an. Die Schlagfigur bildet in den vollkommensten Fällen einen sechsstrahligen oder auch einen dreistrahligen Stern, indem die Radian nicht wie im ersten Fall über den Mittelpunkt hinaus sich fortsetzen. Die krystallographische Lage der drei Radian ist nach Seinen neueren Ansichten, welche die älteren theilweise corrigiren, eine solche, daß ein Radius dem Brachypinakoïd, die beiden andern den Säulenflächen parallel liegen, und zwar scheiden sich die *Glimmer* in zwei Klassen, je nachdem der erste Radius *senkrecht* auf der

(1) Jahresber. f. 1868, 203. — (2) Nach Seiner Dissertation, Dorpat; Zeitschr. Chem. 1869, 129. — (3) Berl. Acad. Ber. 1868, 428; 1869, 84; Pogg. Ann. CXXXVI, 130 u. 632.

Ebene der optischen Axen steht, wie am Häufigsten vor-<sup>Glimmer.</sup> kommt, oder ob derselbe dieser Ebene parallel verläuft, ein seltener, an Lithionglimmern beobachteter Fall.

Auch M. Bauer (1) untersuchte eine Reihe *Glimmer* und glimmerartige Mineralien vermittelt derselben Methode.

G. Rose (2) bespricht gesetzmäßige Verwachsungen der *Glimmer* unter einander und mit anderen Mineralien. So die Vorkommen von Alstead (New-Hampshire), Mursinsk (Ural), West-Chester (Pennsylvania), Grenville und South Burgess (Canada). Der Asterismus des Glimmers vom letzteren Fundorte stellt sich als von einaxigem Glimmer herrührend heraus, nicht von Disthen, wie Rose früher annahm. Gesetzmäßige Verwachsungen zwischen Glimmer und Pennin werden von Magnet Cove (Arkansas) beschrieben, solche mit Eisenglanz von Grönland und Pennsburg (Pennsylvania). Am letzteren Fundort hatten J. D. Dana und G. S. Brush das eingeschlossene Mineral für *Magneteseisen* erklärt. Dieselben (3) halten auch Ihre Meinung aufrecht und fassen die auftretenden rothen und gelben Farben als Zersetzungsproducte auf. G. Rose giebt zugleich eine Eintheilung der *Lepidolithe* in die beiden Senarmont'schen Abtheilungen der zweiaxigen Glimmer, je nachdem die optische Axenebene der längeren oder der kürzeren Diagonale des rhombischen Prismas parallel läuft. Zur ersteren Abtheilung gehören alle *eisenfreien* Lepidolithe, die also vor dem Löthrohre ein wasserhelles Glas geben (Mursinsk, Paris in Maine, Chursdorf bei Penig, Rozena, Elba), zur zweiten alle *eisenhaltigen*, die entweder ein dunkles magnetisches oder doch ein graues Glas geben. Die letzteren sind stets *manganhaltig*. Zu den eisenhalti-

(1) Pogg. Ann. CXXXVIII, 337; Jahrb. Min. 1870, 226. —

(2) Berl. Acad. Ber. 1869, 339; Pogg. Ann. CXXXVIII, 177; Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 252; Jahrb. Min. 1870, 101. — (3) Sill. Am. J. [2] XLVIII, 360; Jahrb. Min. 1870, 232.

**Glimmer.** gen Lepidolithen zählen auſser bestimmten Varietäten von Mursinsk namentlich die von Zinnwald.

S. H a u g h t o n (1) analysirte weißen (A) und schwarzen (B) *Glimmer* aus dem Granite von Cornwall (Tremearne und Coron Bosavern bei St. Just); der letztere ist der häufigere Bestandtheil :

	SiO <sub>2</sub>	SiF <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	LiO	Summe
A	47,60	5,68	27,20	5,20	—	1,20	0,45	Spur	10,48	0,72	1,14	99,67
B	39,92	3,04	22,88	15,02	2,32	1,40	0,68	1,07	9,76	0,99	1,71	98,79

**Aspidolith.** *Aspidolith* nennt v. K o b e l l (2) einen rhombischen olivengrünen Glimmer, der in oval-tafelförmigen convexen Zwillingsskrystallen im Chlorit des Zillerthales vorkommt, sich beim Erhitzen unter Krümmen aufbläht und hellgrau und metallisch glänzend wird. HCl zersetzt ihn ziemlich leicht, wobei die Kieselsäure in Schuppen ausgeschieden wird. Härte = 1,5, spec. Gewicht = 2,72 :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	FeO	NaO	KO	HO	Summe
46,44	10,50	26,30	9,00	4,77	2,52	1,13	100,66

**Paragonit.** Derselbe (3) erkannte in einem apfelgrünen Mineral aus dem Virgenthal bei Pregratten (Tyrol), dem Nephrit ähnlich und wie dieser verarbeitet, einen Natronglimmer und vereinigt es mit Schaufhäutl's *Paragonit*. Härte = 3, spec. Gew.=2,9. Erhitzt ohne Aufblähen in dünnen Splintern sich zurundend, von concentrirter Schwefelsäure allmählig zersetzt :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NaO	KO	MgO	HO	Summe
48,00	38,29	0,91	6,70	1,89	0,36	2,51	98,66

**Talkglimmer.** A. M ü l l e r (4) publicirt eine Analyse des sog. *Talkglimmers* aus den krystallinischen Schiefern aus dem Felli-

(1) Phil. Mag. [4] XXXVII, 306; Jahrb. Min. 1869, 576. — (2) Münch. Sitzungsber. 1869, I, 364; J. pr. Chem. CVII, 165; Chem. News XX, 119; Jahrb. Min. 1869, 745. — (3) Münch. Sitzungsber. 1869, I, 366; J. pr. Chem. CVII, 167; Chem. News XX, 119; Jahrb. Min. 1869, 748. — (4) Verh. der naturforsch. Ges. in Basel V, 242; vgl. Jahresber. f. 1867, 1024.



thale, von F. Goppelsröder ausgeführt. Das blaßgrüne schuppige Mineral gab bei 130° 0,18 HO ab :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	KO, NaO	Summe
65,28	22,09	4,87	1,21	3,53	0,59	2,41	99,98.

K. A. Lossen (1) bricht eine Lanze für die specifische Selbstständigkeit des *Sericits*, die von Scharff (2) in Zweifel gezogen worden war.

S. P. Sharples (3) untersuchte in Gemeinschaft mit C. W. Röpper die *glimmerartigen* Mineralien, die in Begleitung von Diaspor und Corund bei Newlin, Chester Co., Pennsylvania vorkommen. 1. (Mittel aus fünf Analysen) nennt Lea *Emerylith*, Dana *Margarit*, nach Sharples ist es *Damourit*. 2. *Pattersonit*, sehr selten auf dem Lesleyit aufsitzend, Spur von Lithion (Mittel aus zwei Analysen). 3. ist Lea's *Lesleyit*, und zwar a) die weiße Varietät, mit Spuren von Lithion (Mittel aus vier Analysen); b) die rothe, im Mittel aus drei Analysen. Die beiden letzten Analysen wurden von J. L. Smith (4) als mit unreinem Material ausgeführt angegriffen und der *Lesleyit* nach der Analyse 4. mit dem von Ihm *Ephesit* (Analyse unter 5.) genannten Margarit der Smirgellager Kleinasiens vereinigt :

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe	Spec. Gew.
1.	43,56	38,16	Spur	—	Spur	Spur	10,81	5,64	98,17	2,87
2.	30,20	20,55	14,88	—	1,28	Spur	11,35	11,73	99,99 *)	—
3a.	33,59	55,41	Spur	—	Spur	Spur	7,43	4,30	100,73	3,203
b.	47,00	33,27	2,84	—	—	—	9,97	6,71	99,79	2,87
4.	31,18	55,00	—	0,45	—	1,20	7,28	4,80	99,91	—
5.	30,70	55,67	—	2,55	—	5,52	1,10	4,91	100,45	—

\*) Die Summe entspricht nicht den Partialwerthen.

Versuche mit *Serpentin* von Pennsylvanien bestimmen C. Rammeisberg (5), dem Serpentin unter Annahme

Wasserhaltige Silicate.  
Serpentin.

(1) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 333. — (2) Jahrb. Min. 1868, 309. — (3) Sill. Am. J. [2] XLVII, 319; Chem. News XX, 82; Jahrb. Min. 1870, 227. — (4) Sill. Am. J. [2] XLVIII, 254; Chem. News XX, 213; Jahrb. Min. 1870, 227. — (5) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 97.

der Hälfte seines Wassers als  $\text{CoH}_2\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{aq.}$  zu geben, so Chrysolith durch Ersetzen von 1 von 1 aq. erfolgen würde. Au als Singulosilicat der Formel E

**Kaolin.** Daubrée (1) beschreibt die La Lizolle und Echassières, D durch Zersetzung eines Gneiss Quarz, bis  $\frac{1}{10}$  pro Mille Zinnst lusit, beide in Körnern enthält

**Montmorill.** T. E. Thorpe (2) analys heim an der Bergstrasse und f mung mit der Formel  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 3$

$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	(
40,80	36,44	Spur	;

**Halagorith.** Ein amorphes braunes Min wall, rechnet Church (3) vorlä = 2,75, spec. Gewicht = 1,74. Analysen besteht es aus

$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	
52,94	36,14	1

neben 0,82  $\text{PO}_5$  und Spuren die Formel  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2 + 2.$

**Hydro-tachylit.** Th. Petersen (4) trennt *tachylit* vom Tachylit ein Mi Basalte von Rofsdorf bei Darn

teillengrün bis schwarz, bei beginnender Verwitterung bräunlich, fettartiger Glanz, auf den Absonderungsflächen schwacher Glasglanz, Bruch muschelig. Härte = 3,5 spec. Gewicht = 2,130. Unter Aufblähen schmilzt da

(1) Compt. rend. LXVIII, 1185. — (2) Chem. Soc. J. [2] VIII, 19 Chem. News XX, 209; Chem. Centr. 1870, 198. — (3) Chem. Soc. J [2] VIII, 8; Chem. News XX, 149 u. 259; Ber. d. deutsch. chem. Ges II, 719; Chem. Centr. 1870, 99. — (4) Jahrb. Min. 1869, 32; J. p. Chem. CVI, 78.

ziemlich spröde Mineral zu einem hellen blafsgrünen Email, das sich mit Kobaltsolution schmutzigblau färbt. Das hellgrüne Pulver wird unter Abscheidung pulveriger Kieselsäure durch concentrirte Salzsäure leicht zerlegt. Es liegen zwei Analysen vor, die eine (A) von Petersen, die zweite (B) von Senfter :

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
A	47,02	1,21	18,94	8,56	8,16	0,23	1,80	8,88	4,06	2,49	18,39	99,74
B	48,01	1,05	15,75	5,15	2,94	0,32	1,89	4,25	5,20	2,27	12,42	99,25.

Aus denselben berechnet Petersen die Formel seines neuen Minerals zu  $3\text{RO}, \text{SiO}_2 + 2\text{R}_2\text{O}_3, 3\text{SiO}_2 + 8\text{HO}$ . Vom Tachylyt, mit welchem Petersen Hyalomelan und Sideromelan als blofse Varietäten vereint, unterscheidet sich der Hydrotachylyt durch seinen wesentlichen Wassergehalt, der bei dem Tachylyt ein blofs zufälliger ist.

Ein dem *Delessit* nahe verwandtes Mineral findet sich <sup>Delessit.</sup> nach How (1) in den Hohlräumen des „Trapps“ im westlichen Theile Neu-Schottlands, theils dieselben allein erfüllend, theils Zeolithe überziehend. Grün, weich, an den Kanten schmelzend, in HCl theilweise löslich. Er fand :

SiO <sub>2</sub>	Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	X *)	HO	O u. Verlust
40,53	12,50	6,95	0,52	14,15	2,87	18,10	9,88.

\*) Gangmasse.

Das Fe war sowohl als FeO als auch als Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vorhanden.

G. Hagemann (2) publicirt mehrere Partialanalysen <sup>Ivigtit.</sup> des *Ivigtits*, welche von den durch Th. D. Rand (3) veröffentlichten abweichen und die Zusammensetzung

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NaO	KO	HO	Fl	Summe
42,82	27,03	18,06	10,27	1,05	8,93	Spur	98,16

ergeben. Er bezieht das Mineral auf die Formel  $3(\text{R}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2) + \text{RO}, \text{SiO}_2 + \text{HO}$ , worin  $\text{R}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{RO} = \text{NaO}$  und  $\text{KO}$ .

(1) Phil. Mag. [4] XXXVII, 269. — (2) Sill. Am. J. [2] XLVII, 183. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1868, 1011.

**Chamoisit.** Eigene und fremde Analysen des *oolithischen Eisen-erzes* von Chrustenic, Böhmen, dem *Chamoisit* nahestehend, publicirt E. Bořický (1), und zwar dienten als Material zu 1. ausgesuchte möglichst frische Oolithkörner, während 2. bis 4. das gesammte Gestein inclusive Matrix behandeln :

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	HO	CO <sub>2</sub>	PO <sub>5</sub>	S	Summe
1.	23,918	17,485	40,898	0,915	2,758	10,501	2,5	—	—	98,975
2.	10,540	15,725	44,304	8,724	0,937	21,700	2,782	0,322		100,034
3.	10	6,86	48,73	4,17	3,35	26,49	3,71	0,81		99,12
4.	11,45	10,24	41,55	3,39	3,28	27,46	2,17	0,45		99,99.

**Fahlunit.** How (2) fand *Fahlunit* im Granit zwischen Windsor und Chester, Neu-Schottland.

**Ottrelit.** Laspeyres (3) versucht die empirische Formel des *Ottrelits* mit der des Glimmers in Einklang zu bringen, während G. Rose vor einer Vereinigung mit dem physikalisch so gut characterisirten Glimmer warnt.

**Chlorit.** A. Kenngott (4) unterwirft die Analysen des *Tabergits* und *Leuchtenbergits* einer Umrechnung unter Annahme der Zerfällung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in AlO, AlO<sub>2</sub> und Vertretung für RO, SiO<sub>2</sub> und zeigt, daß sich dann beide Mineralien seiner Chloritformel unterordnen. Eine ähnliche Umrechnung nimmt Er mit der v. Hauer'schen Analyse des *Pseudophits* und den Analysen des *Corundophyllits* vor.

**Chabasit.** C. Rammelsberg (5) analysirte *Chabasit* in drei Varietäten : 1. roth ; Neu-Schottland ; 2. farblos von Aussig und 3. farblos von Osteröe, Faröer :

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	KO	NaO	HO	Summe
1.	54,13	16,74	7,92	0,98	0,71	20,24	100,72
2.	50,00	17,15	10,39	2,09	—	22,10	101,37
3.	51,11	16,75	9,44	0,86	0,74	22,23	101,13.

(1) Wien. Acad. Ber. (erste Abth.) LIX, 599. — (2) Phil. Mag. [4] XXXVII, 270. — (3) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 487; Jahrb. Min. 1869, 339. — (4) Jahrb. Min. 1869, 202, 343, 466. — (5) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 84.

Controlanalysen gaben für 1. 54,51, für 2. 49,28 pC  $\text{SiO}_2$ . Die Discussion dieser und der älteren Analysen in Zusammenhalte mit der Thatsache, die Seine Versuche an diesen Varietäten bestätigen, daß der Chabasit alles bei 300° verlorene HO wieder aufnimmt, veranlaßt ihn unter der Annahme der Vertretung des einwerthigen Kalium durch den Wasserstoff des stärker gebundenen Wassers (1) dem Chabasit die Formel  $\text{R}_2\text{CaAl}_2\text{Si}_5\text{O}_{16} + 6\text{aq.}$  zu geben worin  $\text{R} = \frac{1}{8}\text{H} + \frac{1}{8}\text{K}$  ist.

Derselbe (2) berichtigt und vervollständigt Seine Analyse des *Heulandits* von Irland (3):

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{NaO}$	HO	Summe
58,01	16,50	8,80	1,73	16,06	100,60
58,73	17,21	8,18	nicht bestimmt.		

Da nach Damour's Versuchen von dem Wasserverlust bei 190° 10,2 pC. wieder aufgenommen werden, so giebt Rammelsberg ihm die Formel  $\text{H}_4\text{CaAl}_2\text{Si}_5\text{O}_{16} + 3\text{aq.}$

Unter Ausnutzung ähnlicher Versuche und Anwendung gleicher Principien resultiren folgende Formeln:

*Brewsterit*  $\text{H}_4\text{BaAl}_2\text{Si}_5\text{O}_{16} + 3\text{aq.}$ , worin  $\text{B} = \frac{1}{8}\text{Ba} + \frac{7}{8}\text{H}$

*Desmin*  $\text{H}_4\text{CaAl}_2\text{Si}_5\text{O}_{16} + 4\text{aq.}$

Das Wasser des *Mesotyps* und *Scolecits* ist dagegen in ganzer Summe als Krystallwasser anzusehen.

In einer von Zellen und Höhlungen durchschwärmten Bleiglanzmasse, die zugleich mit den oben erwähnten großen Rauchtopen in einer Krystallgrotte des Tiefengletscher (Kanton Uri) gefunden wurde, fand R. von Fellenberg Rivier (4) neben Gelbbleierz, Weißbleierz und Leadhilli *Laumontit*. Die Analyse ergab die Zusammensetzung A nach Abzug der Beimengungen B:

	$\text{PbO, MO}_2$	$\text{PbO, CO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	HO	Summ
A	3,87	5,77	1,20	45,90	21,60	9,59	12,45	100,81
B	—	—	—	51,36	24,12	10,71	13,90	100,01

(1) Vgl. Jahresber. f. 1868, 1004 und eine erweiterte Abhandlung a. a. O. 106. — (2) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 98. — (3) Handb. d. Mineralchemie 826, Nr. 3a. — (4) Mittheil. d. naturforsch. Ges. in Bern 1868, 154; Jahrb. Min. 1869, 373.

Epistilbit.

W e b s k y (1) beschreibt die Zeolithe, die dem Mandelstein des Finkenhübels bei Glatz, Schlesien, entstammen, und zwar auſser den bekannten (*Laumontit*, *Heulandit* und *Desmin*) noch *Harmotom*, *Chabasit* und *Epistilbit*. Die Differenzen, welche Seine Winkelmessungen an letzterem gegen die von G. Rose gefundenen ergeben, hält Er nur für Beobachtungsfehler. Gegen eine Vereinigung mit Heulandit spricht Er Sich wegen charakteristischer Verschiedenheit beider in diesem gemeinschaftlichen Vorkommen aus.

R. Hoffmann (2) analysirte drei *Silicate* von Raspenan, Böhmen, die im engsten Zusammenhang mit dem Vorkommen von Eozoon stehen :

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	FeO	CaO	KO, NaO	HO	Summe
A	53,388	10,521	11,127	10,091	1,048	1,373 2,094	10,991	100,633
B	36,425	32,944	—	20,140	0,678	2,721	7,092	100,000
C	52,677	1,260	30,414	1,011	—	1,900 0,223	11,865	99,690

A bildet das Versteinerungsmittel des Inhalts von Eozoonschalen. Hoffmann giebt ihm die Formel :



B mit einem spec. Gew. = 2,687 steht physikalisch und chemisch dem Iberit, also einem Zersetzungsproducte des Cordierits nahe und bildet im Wechsel mit C die concentrischen Lagen der Umhüllung des Eozoonriffes, so wie für sich Adern in der Centralzone derselben. C, stets von einem Magnesit (siehe daselbst) innig durchdrungen, ist ein dem Pikrosmin ähnliches Mineral lichtgrün, durchscheinend vom spec. Gewicht = 2,56. B und C betrachtet Hoffmann als Spaltungsproducte aus A.

Silicate  
mit Tita-  
naten, Bo-  
raten u. s. w.  
Sphen.

v. Zepharovich (3) wies durch erneute Untersuchung der von Hessenberg gemessenen *Sphene* vom Rothen-

(1) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 100. — (2) J. pr. Chem. CVI, 358. In die Analyse C hat sich ein Druckfehler eingeschlichen, da Summe und Posten sich nicht entsprechen. — (3) Wien. Acad. Ber. (erste Abth.) LX, 815.

kopf im Zillerthale nach, daß der für diese Zwillinge von Hesseberg (1) angenommene Hemimorphismus eben so wenig existire, als ein besonderes für diesen Fundort charakteristisches Zwillingsgesetz.

C. Rammelsberg (2) ist bei den Versuchen, eine <sup>Turmalin.</sup> Formel für *Turmalin* aufzustellen, zu den Resultaten gekommen: 1) directe Fluorbestimmungen beweisen, daß nicht der gesammte Glühverlust (im Mittel 3 pC.) Fluorkiesel ist, sondern theilweise Wasser (im Mittel 2 pC.) neben 0,54 pC. Fl. 2) Das Eisen tritt in den Turmalinen nur als FeO, nicht als Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf. 3) Eine directe Bestimmung der Borsäure giebt 10 pC., während die früher übliche aus dem Verluste oft nur 7 pC. ergab. Unter Anwendung der von Ihm eingeführten Anschauung des Wassergehalts (3) und der verschiedenen Werthigkeit der Elemente gelang es Ihm, 32 Turmaline unter dem einfachen Gesetze zu vereinen: die Turmaline sind Drittelsilicate, ihre Grundverbindungen die Silicate:



worin H, K, Na, Li und Fl die einwerthigen, Mg, Ca, Mn, Fe und O die zweiwerthigen, Si das vierwerthige, B und Al die drei- und sechswerthigen Elemente sind.

Das wechselnde Atomverhältniß der  $\overset{\text{I}}{\text{R}}$ ,  $\overset{\text{II}}{\text{R}}$  und  $\overset{\text{VI}}{\text{R}}$  bestimmt die Abtheilungen, der isomorphe Austausch der gleichwerthigen Elemente unter einander die einzelnen Glieder der Abtheilungen. So sind die meisten der untersuchten Turmaline (25) auf das Verhältniß  $\text{Al}_3 : \text{Si} = 1 : 2$  zurückzuführen mit 30 bis 32 pC. Thonerde. Sie bestehen aus den Drittelsilicaten:



(1) Vgl. Jahresber. f. 1868, 1012. — (2) Berl. Acad. Ber. 1869, 604; Ber. d. deutsch. chem. Ges. II, 349; J. pr. Chem. CVIII, 173; Zeitschr. Chem. XII, 568; Chem. News XX, 177. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1868, 1004; seitdem ausführlicher erschienen in Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 106.

**Turmalin.** Zwischen diesen beiden ist wiederum das Verhältniß 1 : 1 oder  $\overset{\text{II}}{\text{R}} : \text{Al}_2 = 1 : 1$  das häufigste (21 Fälle), bei vier anderen wird dasselbe 5 : 2, d. i.  $\overset{\text{II}}{\text{R}} : \text{Al}_2 = 2 : 3$ . Die Turmaline der zweiten Abtheilung sind auf das Verhältniß  $\text{Al}_2 : \text{Si} = 2 : 3$  mit 42 bis 44 pC. Thonerde zurückzuführen. Die beiden Drittelsilicate



sind nach den Verhältnissen 2 : 1, 5 : 1 und 11 : 1, d. h.  $\overset{\text{II}}{\text{R}} : \text{Al}_2 = 1 : 6; 1 : 12; 1 : 24$  verbunden. Der blaßgrüne Turmalin von Elba, der rothe von Schaitansk sind Beispiele für das erste, Rozena und Paris für das zweite, der blaßrothe und der farblose von Elba für das dritte Verhältniß. Der dunkelgrüne Turmalin aus Brasilien und von Chesterfield zeigen ein intermediäres Verhältniß von  $\text{Al}_2 : \text{Si}$  neben einem Gehalte von 6 pC. FeO. Rammelsberg betrachtet sie als isomorphe Mischungen der beiden typischen Abtheilungen.

An neuen Analysen enthält die Arbeit die folgenden. I. Schwarzer Turmalin von Dekalb, S. Lawrence County, New-York. II. Schwarz, blau durchscheinend von Krumbach, Steiermark. III. Goshen Massaschusets, schwarz, blau durchscheinend. IV. Elba, schwarz, bräunlich durchscheinend auf feinkörnigen Granit aufgewachsen. V. S. Pietro, Elba, theils bräunlich, theils grünlich durchscheinend.

	HO	KO	NaO	LiO	CaO	MgO	MnO	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fl	Spec. Gew.
I.	2,48	0,80	2,04	—	—	3,49	0,51	12,55	31,86	9,70*)	37,07	0,31	3,195
II.	2,34	0,46	1,43	—	0,40	2,32	1,50	12,82	32,21	10,27*)	36,25	0,64	3,183
III.	2,21	0,40	1,75	0,84	—	0,63	1,25	11,95	33,35	10,65	36,22	0,82	3,203
IV.	2,29	0,25	2,19	—	0,74	6,77	0,58	9,98	30,02	9,03*)	38,20	0,15	3,059
V.	1,90	0,75	2,30	0,32	—	1,68	1,87	10,52	34,15	9,37*)	37,14	0,47	—

\*) Indirect bestimmt.

**Axinit.** Ferner unterwarf Er (1) den *Axinit* von Oisans einer neuen Untersuchung und fand :

(1) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 689.



KO	MgO	CaO	MnO	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	X <sup>*)</sup>	Summe
0,11	1,78	20,19	2,62	6,78	2,80	16,38	5,61	48,46	1,45	101,08.

\*) Glühverlust.

Unter Annahme des Glühverlustes als Constitutionswasser kommt Er zu der Formel  $(\overset{II}{H}\overset{VI}{R}_2\overset{VI}{R}_2BSi_4)\Theta_{16}$ , wenn  $3\overset{II}{R} = 2Ca + (Fe_{1/2}Mn_{1/4}Mg_{1/4})$  und  $\overset{VI}{R} = Fe_{1/10}Al_{9/10}$ .

*Cyanochalcit* nennt R. Hermann (1) ein Mineral von <sup>Cyanochalcit.</sup> Nishny-Tagilsk, dem Er die Formel  $4CuO, PO_3 + 9(CuO, SiO_2) + 19HO$  giebt :

	SiO <sub>2</sub>	PO <sub>3</sub>	CuO	HO
gefunden	26,90	6,95	49,63	16,52
berechnet	26,77	6,89	49,82	16,52.

Es findet sich auf zersetztem Diorit in dünnen Lagen mit Phosphorchalcit wechsellagernd. Derb, spröde, schimmernd bis matt, kantendurchscheinend, himmelblau. Härte = 4,5. Spec. Gew. = 2,79. Beim Erhitzen unter Verlust von HO sich schwärzend, durch HCl leicht unter Abscheidung pulverförmiger SiO<sub>2</sub> zersetzbar.

A. Kenngott (2) versucht in die verschiedenen <sup>Hauyn.</sup> *Hauyn*analysen eine Uebereinstimmung zu bringen, welche keine isomorphe Vertretung zwischen NaO und CaO als den Principien der neueren Chemie widersprechend voraussetzt. Er benutzt zur Erklärung der Differenzen die Erscheinung, daß Wasser aus Hauynpulver eine Substanz auszieht, die beim Verdunsten des Wassers Kryställchen bildet und von Ihm für schwefels. Natron gehalten wird. Indem Er einen gleichen Proceß in der Natur voraussetzt, nimmt Er an, daß alle Analysen mit Substanz vorgenommen wurden, welche NaO und SO<sub>3</sub> bereits verloren hatten. Er ergänzt deshalb das NaO auf 1 Aeq. gegen 2 SiO<sub>2</sub> und fügt der gefundenen Menge SO<sub>3</sub> eine diesem zugerechneten NaO entsprechende Menge bei. So umge-

(1) J. pr. Chem. CVI, 65; Chem. News XIX, 237; Jahrb. Min. 1869, 579. — (2) J. pr. Chem. CVI, 363; Jahrb. Min. 1869, 329; Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 177.

rechnet gaben die vier besten Analysen sehr nahe das Verhältniß  $2\text{SiO}_2, 1\text{Al}_2\text{O}_3, 1\text{NaO}, \frac{2}{3}\text{CaO}, \frac{2}{3}\text{SO}_3$ , woraus man die Formel  $3(\text{NaO}, \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2) + 2(\text{CaO}, \text{SO}_3)$  für den Hauyn aufstellen kann.

**Lasurstein.** G. vom Rath (1) beschreibt krystallisirten *Lasurstein* ( $\infty\text{O}$ ) auf einer Kluftfläche in erdigem Lasursteine von der Somma des Vesuvs.

**Helvin.** N. von Kokscharow (2) beschreibt *Helvin* 1. in derben kugeligen Massen bis kopfgroß von Miask, Ilmengebirge, spec. Gew. = 3,333; 2. von Lupiko, Finnland, in Krystallen,  $\frac{2\text{O}_2}{2}$ , bis über einen Zoll groß, spec. Gew. = 3,23 bis 3,37. N. Teich lieferte von jedem Fundorte zwei Analysen:

	SiO <sub>2</sub>	BeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	CaO	MgO	S	HO	Summe
1.	82,57	13,57	0,75	15,03	35,51	—	—	—	—	97,43
	82,42	13,46	0,78	15,21	35,31	—	—	5,77	—	102,95
2.	80,81	10,51	—	10,37	37,87	4,03	0,69	5,95	0,22	99,95
	80,88	10,40	—	10,37	37,90	4,10	0,66	—	0,22	94,03

**Humit.** G. vom Rath (3) beschreibt *Humit*krystalle in Drusen aus einem Auswürfling vom Vesuv, aus Kalk mit streifenweise eingestreutem Periklas bestehend. Die Krystalle sind Zwillinge und Drillinge ohne Andeutung hemiëdrischer Flächen und das Axenverhältniß ist  $1 : 0,345 : 0,318$ . Die Stellung nimmt Er so, daß Scacchi's  $\text{OP}$  bei Ihm  $\infty\text{P}\infty$  wird, um den hexagonalen Typus der Zwillinge zur Geltung zu bringen, unter welcher Voraussetzung  $\infty\text{P}\infty, \infty\text{P}^3, \infty\text{P}, \frac{1}{2}\text{P}^7, \frac{5}{2}\text{P}^5, \frac{3}{2}\text{P}^3$  und  $2\text{P}\infty$  beobachtet wurden. In Bezug auf das Löthrohrverhalten wird mitgetheilt, daß das Mineral in kleine Theilchen zerspringt, die mit großer Gewalt fortgeschleudert werden.

**Topas.** Ueber *Topas*krystalle berichtet C. Zerrenner (4),

(1) Pogg. Ann. CXXXVIII, 491. — (2) Aus Materialien zur Mineralogie Rußlands in Jahrb. Min. 1869, 744. — (3) Pogg. Ann. CXXXVIII, 515. — (4) Berg- u. hüttenm. Zeit. XXVIII, 23; Jahrb. Min. 1870, 230.

sowie R. Blum (1) über einen solchen mit stark entwickeltem  $4\text{P}_{\infty}$ .

Domeyko (2) fand, daß die großartigen Ablagerungen von *Titaneisen* die an der Westküste Süd-Amerikas auftreten, Mengungen zweier Varietäten, einer *magnetischen* (a) und einer *unmagnetischen* (b) darstellen. Stets ist Quarz beigemengt (bei A 15 pC., bei B 8 bis 9 pC.), sowie eine Spur von  $\text{SnO}_2$  nachweisbar. A von Papudo, N. von Valparaiso. B von Punta Arenas an der Magelhaensstraße :

Titanate.  
Titaneisen.

	$\text{TiO}_2$	$\text{FeO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$
A a	2,9	28,0	69,4	Spur	Spur
b	40,87	33,80	24,85	0,48	—
B a	19,2	29,7	49,7	0,9	1,0
b	22,8	15,8	61,5	—	—

Die Quelle des Sandes sucht Er in einem Syenit-Granit, der beim Schlemmen 2,18 pC. magnetisches und 1,75 pC. unmagnetisches, sehr unreines metallisches Pulver ergab. Das letztere bestand aus 82,9 pC. Silicaten und Quarz, 3,2  $\text{TiO}_2$  und 11,9 Fe, als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gewogen.

Bei Gelegenheit einer eingehenden Besprechung der Constitution der natürlichen Tantal- und Niobverbindungen publicirt Rammelsberg (3) die Analyse eines *Tantalits* von Skogböle, Kirchspiel Kimito in Finnland, vom spec. Gew. = 7,27 :

Tantalate  
und  
Niobate.  
Tantalit

$\text{Ta}_2\text{O}_5$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	$\text{SnO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{FeO}$	$\text{MnO}$	Summe
69,97	10,86	2,94	1,40	14,88		100,00.

Im schwarzen *Yttrorantalit* von Ytterby fand Er :

$\text{Ta}_2\text{O}_5$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	YO	$\text{CaO}$	$\text{FeO}$	UO	$\text{MgO}$	HO	Summe
45,30	14,08	21,18	5,46	4,88	3,09	0,40	4,86	99,25

nebst Spuren von Titan und Wolfram, der Formel  $3\text{RO}$ ,  $(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_5 + 2\text{HO}$  entsprechend und zwar  $\text{Nb}:\text{Ta} = 1:2$ .

(1) Jahrb. Min. 1869, 721. — (2) Ann. Min. [6] XVI, 540. —

(3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. II, 87 u. 216; Zeitschr. Chem. XII, 442; Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 555.

Der *Pynochlor* von Miask besteht nach Ihm im Mittel aus vier Analysen außer Fl und bei Annahme des Th als Thorsäure  $\text{ThO}_2$  aus :

$\text{Nb}_2\text{O}_5$	$\text{TiO}_2$	$\text{ThO}_2$	$\text{CeO}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{FeO}$	$\text{NaO}$	HO
53,19	10,47	7,56	7,00	14,21	0,25	1,84	5,01	0,70

mit Spuren von La, Di, Mn, vielleicht auch Ta. Wahrscheinlich ist die Formel :  $\text{RO}, \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{RO}(\text{Ti}, \text{Th})\text{O}_2 + \text{NaFl}$ .

**Euxenit.** Als Mittel aus drei von Behrend angestellten Analysen publicirt Er (1) ferner die folgende Zusammensetzung des *Euxenits* von Eydland bei Lindesnäs in Norwegen :

$\text{Nb}_2\text{O}_5$	$\text{TiO}_2$	UO	YO	$\text{CeO}$	$\text{FeO}$	$\text{CaO}$	HO	Summe
31,98	19,17	19,52	18,23	2,84	4,77	1,19	2,40	100,10.

Spec. Gew. = 5,103, vor dem Löthrohr unschmelzbar. Der Hauptinhalt Seiner Abhandlung ist eine kritische Geschichte der Niob- und Tantalverbindungen.

**Fergusonit.** R. Hermann (2) publicirt die nachfolgende Analyse des *Fergusonits* von Hampemyr bei Arendal, worin  $\text{NbO}_2$  und  $\text{HfO}_2$  die von Ihm angenommene niobige Niobsäure und ilmenige Ilmensäure (3) bezeichnen :

$\text{NbO}_2$	$\text{HfO}_2$	$\text{SnO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{ZrO}_2$	$\text{ThO}$	$\text{CeO}$	YO	UO	$\text{FeO}$	$\text{CaO}$	HO	Summe
29,56	13,82	0,06	0,67	4,02	3,44	0,77	37,15	3,43	1,43	1,90	3,75	100,00

nebst Spuren von Manganoxydul und Bleioxyd. Unter Annahme des Wassers als accessorisch giebt Er dem Mineral die Formel  $2\text{RO}, \text{RO}_2$  mit dem Verhältnifs  $2\text{NbO}_2 : 1\text{HfO}_2$ . Härte = 6. Spec. Gew. = 5,31.

**Samarokit.** Im *Samarokit* nimmt Er (4) eine eigene Metallsäure an, in der folgenden Analyse mit X aufgeführt, die in mehreren Reactionen von den Niobverbindungen abweicht:

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. I, 224; Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 561. — (2) J. pr. Chem. CVII, 129; Bull. de la soc. imp. des Naturalistes de Moscou 1869, 411; Chem. News XX, 119; Jahrb. Min. 1870, 629. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1868, 216; f. 1865, 209. — (4) J. pr. Chem. CVII, 139; Chem. News XX, 119.

SnO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	HO <sub>2</sub>	X	ThO	YO	UO	FeO	MgO	Summe
0,35	4,94	3,40	24,57	26,61	4,47	14,00	10,58	10,70	0,34	99,96.

R. von Fellenberg-Riiver (1) beschreibt *Gelbbleierz* in Höhlungen eines in einer Krystallgrotte am Tiefengletscher (Canton Uri) aufgefundenen Bleiglanzes. Molybdate  
Gelbbleierz.

Das von J. L. Smith (2) für *Descloizit* erklärte Mineral von der Wheatly mine bei Phoenixville, Pennsylvania, ist nach Descloizeaux auch krystallographisch vermuthlich identisch mit demselben, indem die rhombischen Tafeln nahestehende Winkel erkennen lassen. Vanadate.  
Descloizit

Stelzner (3) beschreibt große *Scheelit*krystalle aus einem Gange im Marmor des Fürstenbergs bei Schwarzenberg. Das spec. Gew. fand Er zu 6,02. Wolframate.  
Scheelit.

Domeyko (4) analysirte *Scheelmineralien* von Santiago, Chile, die theils einen kupferhaltigen Scheelit (D), theils ein schwefels. Kupferoxyd (A bis C) darstellen. Das letztere bildet amorphe Krusten um Kerne des ersteren Minerals, ist amorph gelblichgrün, schmilzt vor dem Löthrohre leicht zu einer schwarzen Kugel und wird von NO<sub>5</sub> selbst in der Kälte unter Abscheidung eines gelben Pulvers intensiv grün gelöst. Auch reiner Scheelit findet sich auf demselben Gang.

	WO <sub>3</sub>	CuO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HO	SiO <sub>2</sub>	Summe
A	55,7	?	2,1	4,2	4,5	2,4	?
B	56,48	30,68	2,00	2,58	4,62	3,87	100,13
C	55,54	28,15	1,00	3,62	4,62	6,00	99,08
D	76,00 *)	5,10	15,25	1,55	1,70	0,40	100,00.

\*) Aus der Differenz bestimmt.

Optische Untersuchungen der pelluciden Krystalle von Bayewka bei Katharinenburg haben Descloizeaux (5) in den Stand gesetzt, Seine schon 1850 aufgestellte Be- Wolfram.

(1) Mitth. d. Naturforsch. Ges. zu Bern 1868, 154; Jahrb. Min. 1869, 374. — (2) Sill. Am. J. [2] XLVIII, 137; vgl. Jahresber. f. 1855, 964. — (3) Berg- u. hüttenm. Zeitung XXVIII, 209; Jahrb. Min. 1869, 745. — (4) Ann. Min. [6] XVI, 537. — (5) Compt. rend. LXIX, 868; Sill. Am. J. [2] XLVIII, 137; Jahrb. Min. 1870, 228.

hauptung, der *Wolfram* krystallisire im monoklinen System, neu zu begründen. Eine Revision der Winkel gab für  $C\ 90^{\circ}38'$ , für  $\infty P\ 100^{\circ}37'$ , für  $-\frac{1}{2}P\infty\ 61^{\circ}54'$ . Nach Koulibine's Analyse gehört der untersuchte Wolfram vom spec. Gew. 7,357 zum *Hübnerit*, denn er besteht aus :

WO <sub>3</sub>	MnO	FeO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Summe
74,32	20,90	2,11	1,30	0,28	98,91.

Eine *Wolfram*-Varietät (wohl Breithaupt's *Megabazit*) von Schlaggenwald, Altenberg und Schmiedeberg in Sachsen, in dünnen brettartigen Krystallen mit vorwaltendem Orthopinakoide, sowie *Ferberit*-Krystalle aus der Sierra Almagrera, Spanien, beschreibt C. Zerrenner (1).

Phosphate.  
Tripl.:

Zschau (2) gibt für *Triplüt* den neuen Fundort Geyer, Sachsen, an, wo er sich körnig in grobkristallinischem Granit findet.

Vivianit.

G. vom Rath (3) corrigirte als Resultat zahlreicher Messungen an *Vivianit*-Krystallen aus Cornwall, Devonshire, Dép. de l'Allier und Dép. de l'Aveyron, die üblichen Angaben der Winkel dieser Species zu folgenden Grundelementen :

$$a : b : c = 0,74980 : 1 : 0,701657. \quad \angle ac = 104^{\circ}26'; \quad \infty P = 105^{\circ}7' \\ \text{und } P = 120^{\circ}26'.$$

Er giebt ein Verzeichniß der von Ihm und Descloizeaux beobachteten Flächen und hält auch die für *Kobaltblüthe* gewöhnlich angegebenen Winkel für falsch und nach den durch Seine Arbeit für Vivianit festgestellten zu corrigiren.

Apatit.

A. Knop (4) beschreibt *Apatit* aus dem körnigen Kalk von Schelingen, Kaiserstuhlgebirge. Er fand in

(1) Berg- u. hüttenm. Zeitung XXVIII, 60 u. 429; Jahrb. Min. 1870, 230. — (2) Berg- u. hüttenm. Zeitung XXVIII, 209. — (3) Pogg. Ann. CXXXVI, 405; Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. in Bonn 1863, 27; Jahrb. Min. 1869, 575. — (4) Jahrb. Min. 1869, 733.

dem Kalke 0,197 bis 2,55 pC. Phosphorsäure, 0,48 bis 6,22 <sup>Apatit.</sup> pC. Apatit entsprechend.

C. U. Shepard (1) analysirte die an *Phosphaten* reichen Concretionen, die sich in verschiedenen mächtigen Lagern, von Wallnußgröße bis zu mehreren Hunderten von Pfunden schwer mit nur wenig Mergel in Südcarolina finden. 1. Vom Cooper River. 2. Bei Goose creek. 3. Vom Ashley River. 4. Vom Stono River. 5. Vom Edisto River. 6. und 7. Vom Ashepoo River. 8. Vom St. Helena Sund.

	PO <sub>5</sub>	SO <sub>5</sub>	CO <sub>5</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MgO	HO <sup>1)</sup>	X <sup>2)</sup>	Y <sup>3)</sup>	Sp. Gew.
1.	25,28	1,8	4,0	nicht best.	5,92	1,8	4,58	15,7	2,44
2.	26,17	1,5	3,54	nicht best.	nicht bestimmt	3,04	6,03	12,18	2,03
3.	24,95	2,4	2,55	35,71	15,01	9,15		11,67	1,94
4.	27,24	2,3	4,6	nicht best.	5,6	7,5		11,27	2,19
5.	30,17	1,9	3,5	nicht best.	7,6	7,3		15,0	2,28
6.	29,84	2,6	5,5	nicht best.	6,0	0,8	5,05	10,5	2,54
7.	27,55	2,57	6,62	nicht best.	8,3	8,03		4,0	2,49
8.	28,9	2,15	3,87	38,58	17,4 <sup>4)</sup>	0,87	7,78	—	2,7.

1) Bei 100°. — 2) Wasser und organische Substanz bei gelindem Rothglühen. — 3) Sand. —

4) Incl. Sand. Alle Proben enthielten außerdem Spuren von Cl, Fl und Na.

Kosmann (2) glaubt die Selbstständigkeit der Species *Staffelit* (3) bezweifeln zu müssen und hält sie für unreinigten Apatit, die von Sandberger an ihr beobachteten Rhomboëder als zum Kalkspath gehörig. Deutliche *Apatit*krystalle von Offheim in hexagonalen Tafeln, die auf dem *Staffelit* aufsitzen, lieferten Ihm folgende Zusammensetzung :

CaO	MgO	PO <sub>5</sub>	Ca	Fl	Summe
48,23	0,36	41,19	4,76	4,52	99,02.

Ueber die Genesis der betreffenden Lagerstätten berichtet H. Heymann (4).

(1) Sill. Am. J. [2] XLVII, 354; Chem. News XX, 82. —

(2) Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. in Bonn 1869, 44; Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 795; Jahrb. Min. 1870, 105. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1867, 1002. — (4) Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. 1869, 222; Jahrb. Min. 1870, 493.

Staffelit.

*Phosphatconcretionen* aus Kreideschichten in Russisch-Podolien analysirten T. Hoff (1) und E. Glasl (2). Mit Uebergang der ersteren Analyse, die an Unwahrscheinlichkeit leidet, reproduciren wir unter A. nur die letztere; sie ergab neben Spuren von Cl und F Werthe, welche mit *Staffelit* nahe übereinstimmen. Spec. Gewicht = 2,984. Die Analyse B. betrifft Steinkerne von Kreideversteinerungen von Chudikovce, Galizien. Auch hier Spuren von Cl und F. Alth, D. Stur, O. von Petrino, v. Eichwald, N. Barbot de Marny begleiten die Analysen mit Notizen über die geologischen Verhältnisse:

	HO	FeO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	KO	NaO	PO <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub>	X <sup>*)</sup>	Summe
A	2,33	4,84	2,12	46,00	1,94	1,50	0,45	34,37	2,81	3,73	100,09
B	4,40	—	3,18	32,11	2,04	—	—	25,49	6,61	26,88	101,88

\*) Rückstand: Thon und SiO<sub>2</sub>.

Wavellit.

R. Hermann (3) analysirte einen *Wavellit* von Chester-County und fand:

PO <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HFl
32,70	35,83	28,39	3,08	Spur.

Stalactitischer Ueberzug auf Brauneisenstein. Härte = 3,5; spec. Gew. 2,30. Er macht auf die durch das übereinstimmende Aeufsere bedingte Leichtigkeit der Verwechselung mit Gibbsit aufmerksam, unter welchem Namen ihm auch das betreffende Mineral zugesandt worden war.

Ein Phosphat von Dehn, Nassau, bisher für Wavellit gehalten, beschreibt Kosmann (4) als *Kalkwavellit* und deutet die Analyse:

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	PO <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub>	Ca	Fl	NaO	KO	SiO <sub>2</sub>	HO	Summe
30,29	0,29	16,16	0,12	24,10	2,78	0,19	0,18	3,58	0,89	3,59	17,90	100,04

auf die Formel:  $2 (2 \text{ Al}_2\text{O}_3, 2 \text{ PO}_5, 9 \text{ HO}) + 8 (\text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{ HO}) + 3 (3 \text{ CaO}, \text{ PO}_5)$ .

(1) Jahrb. d. geolog. Reichsanst. XIX, 69; Chem. News XX, 190.  
 — (2) Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 52, 66, 104, 156. — (3) J. pr. Chem. CVI, 69; Chem. News XIX, 237; Jahrb. Min. 1869, 579. —  
 (4) Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. in Bonn 1869, 45; Jahrb. Min. 1870, 105; Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 795.



Unter dem Namen *Zepharovicht* trennt E. B o r i c k y (1) <sup>Zepharovicht.</sup> ein Mineral aus den Sandsteinen von Třenic, Böhmen, vom Wavellit, das grünlich-, gelblich- oder graulich-weiß ist, durchscheinend, von muscheligem Bruche, Härte = 5,5, spec. Gew. = 2,384. Die Analysen ergaben :

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	PO <sub>5</sub>	HO	Summe
1.	5,459	29,768	—	1,071	0,409	35,565	26,703	99,103 *)
2.	6,045	28,44	—	0,543	Spur	37,464	26,57	99,062
3.	0,462	29,602	0,855	1,385	—	87,797	28,988	99,084.

\*) Differenz zwischen Summe und Einzelposten.

Unter Annahme der Beimengung von Quarz, Wavellit, Gibbsit und Kalkphosphat giebt Er dem Mineral die Formel  $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{PO}_5 + 6 \text{HO}$ .

C. U. S h e p a r d (2) analysirt ein *Phosphat* von der Insel Redonda, Westindien. Dasselbe ist amorph, dem Allophan ähnlich, mitunter porös durchscheinend bis undurchsichtig, grünlich- oder gelblichweiß, selten mit milchweißen Flecken. Bruch muscheliger oder erdig; die erdigen Varietäten hängen stark an der Zunge. Härte 3,5 bis 4; spec. Gew. 1,90 bis 2,07. Das Mineral enthielt außer Spuren von SO<sub>3</sub>, Na, Cl und Mg :

PO <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HO	SiO <sub>2</sub>	CaO	Summe
43,20	14,40	16,60	24,00	1,60	0,57	100,37.

*Picit* nennt E. B o r i c k y (3) den *Picites resinaceus* Pict. Breithaupt's, eine Umwandlungsstufe zwischen Barrandit und Kakoxen, dem Pitticit nahestehend und wesentlich aus Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PO<sub>5</sub> und HO bestehend, von der Grube Hrbek, Böhmen.

*Olivenit* ( $\infty \text{P} \cdot m\text{Pn}$ ) und *Würfelerz* finden sich nach <sup>Arseniate.</sup> F. Sandberger (4) als Zersetzungsproducte schwach ko- <sup>Olivenit, Würfelerz.</sup>

(1) Wien. Acad. Ber. (erste Abth.) LIX, 593; Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 302; Jahrb. Min. 1870, 229. — (2) Sill. Am. J. [2] XLVII, 428. — (3) Wien. Acad. Ber. (erste Abth.) LIX, 591; Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 302; Jahrb. Min. 1870, 229; vgl. Jahresber. f. 1867, 1000. — (4) Jahrb. Min. 1869, 207.

balthaltigen Fahlerzes auf den Halden der alten Grube Johannissegen bei Gutach, Schwarzwald.

**Durangit.** G. J. Brush (1) nennt *Durangit* ein orangefarbenes Mineral, das sich mit Zinnstein und Topas bei Durango, Mexico, findet. Erhitzt wird es vorübergehend schwarz, stärker erhitzt liefert es ein gelbes Glas und ein geringes weißes Sublimat unter Anätzung des Glases, auf Kohle die Arsenreaction mit Flüssen Eisen und Mangan. HCl und NO<sub>3</sub> zersetzen es unvollständig, SO<sub>3</sub> gänzlich unter Fluorentwicklung. Wegen der geringen Mengen konnte der Fluorgehalt in den folgenden zwei Analysen nicht bestimmt werden, ist aber relativ bedeutend. Härte = 5; spec. Gew. = 3,95 bis 4,03 :

AsO <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sup>*)</sup>	NaO	LiO	Fl
55,10	20,68	4,78	1,30	11,66	0,81	nicht bestimmt
53,22	20,09	5,06	1,28	11,86	0,70	nicht bestimmt

<sup>\*)</sup> Die Oxydationsstufe von Fe und Mn hypothetisch.

Es ist also ein Arseniat mit einem Fluoride, dem Amblygonit unter den Phosphaten entsprechend. J. M. Blake untersuchte die Substanz krystallographisch und fand sie monoklin mit den Flächen  $\infty P$ ,  $\pm 2P$ ,  $-P$ ,  $\infty P\infty$ ,  $4P\infty$ , in Winkeln und Typus den Formen des Ytrotitanits nahestehend. Spaltbarkeit nach  $\infty P$  unter  $110^{\circ} 10'$  ( $\infty P$  beim Ytrotitanit =  $114^{\circ}$ ).

**Nitrate.  
Salpeter.**

A. Houzeau (2) liefert einen Beitrag zur Erkenntnis der *Salpeter*bildung durch seine Analysen der Erden von Tantah, einer Stadt im Nildelta. Die Häuser dieser Stadt werden aus sehr primitiv hergestellten Ziegeln, zu denen der Nilschlamm als Material dient, erbaut und sind deshalb häufigen Einstürzungen ausgesetzt. Da sich der Aegypter regelmässig auf derselben Stelle ohne Entfernung des Schuttes einen neuen Palast erbaut, so stehen alle

(1) Sill. Am. J. [2] XLVIII, 179; Chem. News XX, 213; Jahrb. Min. 1870, 104. — (2) Compt. rend. LXVIII, 821; Zeitschr. Chem. 1869, 366.

Häuser auf einem Hügel von Erde, in welche die und flüssigen Excremente vieler Menschen- und generationen eingesickert sind. Houzeau hat die Zusammensetzung solcher Erden untersucht und wesentlichen Unterschied des Zustandes, in welchem Stickstoff in solchen von älterem und von neuerem auftritt, gefunden bei ziemlicher Gleichheit des Gehalts an Stickstoff. Die Erden bei 110° getrocknet enthalten :

	Neuere Erde	Ältere Erde
Organische Stoffe . . . . .	9,915	4
Thonerde, Kieselsäure, Eisenoxyd, Magnesia u. Eisenphosphat	84,098	89
Chloride . . . . .	5,147	4
Kalksulfat . . . . .	0,015	0
Salpetersäure . . . . .	0,171	0
Ammoniak . . . . .	0,089 *)	0
Stickstoff in organ. Verbindungen	0,620	0
	<hr/> 100,000	<hr/> 100
Stickstoff überhaupt . . . . .	0,696	0

\*) Im Original steht fälschlich 2,089.

Der Stickstoff war demnach enthalten in der

	als Salpetersäure	Ammoniak	in organ. Verbindungen
neueren Erde	0,044	0,082	0,620
älteren „	0,246	0,800	0,124

In einem unter dem Namen *Teza* in den Handel kommenden *Hydroborocalcit* (richtiger *Boronatrocalci*) Südamerika fand Graeger (1) im Mittel aus vier Analysen neben 3,76 pC. NaCl, 1,06 pC. NaO, SO<sub>2</sub> und 0,12 pC. Rückstand, die als Verunreinigungen anzusehen sind, die unter A. aufgeführten Mengen der Bestandtheile bezieht dieselben auf die Formel  $6(\text{CaO}, 2\text{BO}_3 + \text{NaO}, 2\text{BO}_3 + 4\text{HO})$ , welche die Werthe unter

(1) N. Jahrb. Pharm. XXXI, 291; Chem. News XX, 119.

giebt. Rammelsberg hat bekanntlich die Formel  $2(\text{CaO}, 2\text{BO}_3) + \text{NaO}, 2\text{BO}_3 + 18\text{HO}$  aufgestellt :

	CaO	NaO	BO <sub>3</sub>	HO	Summe
A (gef.)	17,03	4,26	52,73	25,98	100,00
B (ber.)	17,85	3,29	52,07	26,79	100,00.

Sulfate.  
Baryt.

A. E. Reufs (1) beobachtete an einem *Barytkrystall* von Dufton, England, *Hemimorphismus*, indem das eine Polende, abgesehen von sonstigen sehr untergeordneten Flächen, durch zwei Brachydomen neben dem Makrodome der Grundreihe, das andere Polende dagegen durch drei Makrodomen und OP gebildet wurde.

Coelestin.

A. Auerbach (2) publicirt viele Messungen an *Coelestinen*. Er giebt den Krystallen eine Stellung, nach der Naumann's  $\bar{P}\infty$  bei ihm  $\infty P$ . wird. Die Winkelschwankungen führt Er auf die isomorphe Beimischung von schwefels. Baryt zurück, die Er durch das specifische Gewicht constatirt. Mit dem Gehalt an Baryt wächst der Winkel des  $\bar{P}\infty$  und vermindert sich der von  $\bar{P}\infty$ , wie die folgende Tabelle zeigt, für welche die Naumann'sche Stellung beibehalten wurde :

	Spec. Gew.	$\bar{P}\infty$	$\bar{P}\infty$
Herrengrund	3,926	75°50'	75°59'44"
Bex			
Sicilien	3,959	75°56'	75°53'42"
Bristol	3,983	76°1'34"	75°47'40".

Da sich die Herrengrunder Krystalle nach Aussehen und spec. Gew. als die reinsten darstellen, so sind auch die an ihnen gemessenen Winkel als die für Coelestin charakteristischen anzusehen. Neu beobachtet wurden an einem Krystall von Jena die Makrodomen  $\frac{2}{3}\bar{P}\infty$ ,  $\frac{2}{3}\bar{P}\infty$ ,  $\frac{5}{7}\bar{P}\infty$  und  $\frac{5}{6}\bar{P}\infty$ .

(1) Wien. Acad. Ber. (erste Abth.) LIX, 623; Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 253; Jahrb. Min. 1870, 235. — (2) Wien. Acad. Ber. (erste Abth.) LIX, 549; Jahrb. Min. 1870, 349.

Nähere Nachrichten über das zuerst von Fraas (1) beschriebene Vorkommen von *Coelestin* im Nummulitenkalke Aegyptens geben H. Bauerman und C. Le Neve Foster (2).

Künstlichen *Anhydrit* stellte H. Struve (3) durch <sup>Anhydrit.</sup> Eindampfen einer Lösung gebrannten Gypses mit concentrirter  $\text{SO}_3$  dar. Das spec. Gew. der auf diesem Wege erhaltenen Krystalle bestimmte Er bei 12 pC. zu 3,028, das des Anhydrits von Aussee zu 2,967, nach dem Glühen zu 2,968. 100 Th.  $\text{SO}_3$  von 1,82 spec. Gew. lösten bei gewöhnlicher Temperatur 1,992 künstlichen und 1,953 natürlichen Anhydrit.

*Anhydrit* aus der Grube Schäfferötz bei Werfen, der zwei Fuß mächtig in Begleitung von Gyps aufgetreten ist, enthält nach V. von Zepharovich (4) :

CaO	$\text{SO}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Spec. Gew.
40,95	58,44	0,42	2,978.

F. Posepny (5) analysirte *Anhydritknollen* (A.) von *Gyps* (B.) überrindet, die sich von Haselnufs- bis Wallnufsgröfse in dem Steinsalz von Vizakna, Siebenbürgen, finden.

	HO	$\text{SO}_3$	Cl	CaO	Spec. Gew.
A	1,20	54,73	0,72	39,37	2,901
B	16,05	46,98	1,50	31,99	2,423.

Es besteht demnach Kern und Rinde aus :

	Kern	Rinde
Gyps	5,71	76,44
Anhydrit	91,09	17,28
Chlornatrium	1,20	2,48
Ueberschüssige Schwefelsäure	0,50	1,25.

Bandförmige *Gypsstalactiten* beschreibt F. Mohr (6) <sup>Gyps.</sup>

(1) Aus d. Orient. Stuttgart 1867. — (2) Quart. J. of the geological Society of London XXV, 40; Jahrb. Min. 1870, 104. — (3) Zeitschr. Chem. 1869, 324; Chem. News XX, 59. — (4) Jahrb. d. geolog. Reichsanst. XIX, 233. — (5) Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 140. — (6) Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. in Bonn 1869, 174.

aus der Barbarossahöhle am Kyffhäuser. Dieselben enthielten 98,04 pC. Gyps.

E. Reusch (1) unterwarf den *Gyps* derselben Körnerprobe, welche Ihm beim Glimmer die oben geschilderten Resultate gegeben hatte. Alle Gypse lieferten Ihm einen scharfen Sprung parallel dem muscheligen orthodiagonalen Bruch, einige Varietäten (Harz, Montmartre) eine f-förmig geschwungene Linie, deren oberes und unteres Ende dem Faserbruch parallel läuft, während das mittlere verbindende Stück mit ihnen einen Winkel von circa  $10^\circ$  bildet.

Polyhalit.

E. Reichardt (2) publicirt zwei von Dreykorn ausgeführte Analysen eines weissen dichten *Polyhalits* aus dem Kainit und Carnallit von Staßfurt, vom specifischen Gewichte 2,69 bei  $20^\circ$  (A und B) :

	SO <sub>3</sub>	CaO	MgO	KO	NaO	Cl	SiO <sub>2</sub>	HO *)	Y **)	Summe
A	52,53	18,92	7,57	7,32	3,69	0,61	—	0,29	8,10	99,03
B	52,15	17,38	7,42	10,73	3,14	1,18	0,12	0,77	6,38	99,27.

Auf Salze berechnet ergeben die Analysen bei Reduction des Natronsalzes zu Kalisalz im Vergleich zu den Werthen der Formel (C) :

		KO, SO <sub>3</sub>	CaO, SO <sub>3</sub>	MgO, SO <sub>3</sub>	MgCl	SiO <sub>2</sub>	HO *)	Y **)	Summe
A	(gef.)	26,48	45,95	21,81	0,79	—	0,29	8,10	98,92
B	(gef.)	28,84	42,49	20,27	1,58	0,12	0,77	6,38	98,80
C	(ber.)	28,87	45,16	20,01	—	—	5,96		100,04.

\*) Bei  $110^\circ$ . — \*\*) Glühverlust.

Kainit.

P. Groth (3) untersuchte den von A. Frank (4) analysirten *Kainit* krystallographisch. Die monoklinen Krystalle lassen aufser dem vorwaltenden OP noch  $\pm P$ ,  $\infty P\infty$ ,  $\infty P\infty$ ,  $\infty P$ ,  $+ P^{1/3}$ ,  $- 2 P\infty$  erkennen. Das Achsenverhältniss ist : Klinodiagonale : Orthodiagonale : Hauptachse = 1,219 : 1 : 0,586,  $C = 85^\circ 5,6'$ . Die Spaltbarkeit ist

(1) Pogg. Ann. CXXXVI, 135. — (2) Jahrb. Min. 1869, 325; Arch. Pharm. [2] CXXXIX, 11. — (3) Pogg. Ann. CXXXVII, 442. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1868, 1019.

nach dem Grade der Vollkommenheit geordnet  $\infty P_{\infty}$ ,  $\infty P$  und  $\infty P_{\infty}$ . Doppelbrechung nicht stark negativ.

Tschermak (1) nennt *Simonyit* ein mit Steinsalz <sup>Simonyit</sup> und Anhydrit in Hallstadt vorkommendes Mineral der Zusammensetzung  $MgO, SO_3 + NaOSO_3 + 4HO$ . Es bildet bläulichgrüne Lagen und in Drusen kleine, oft farblose Krystalle, die nach A. Brezina monoklin sind mit den Achsenverhältnissen  $a : b : c = 1 : 0,7458 : 0,5041$ ,  $ac = 78^{\circ}31'$ . Der Umstand, daß das Mineral bei  $100^{\circ}$  nur einen Theil seines Wassers abgibt, der Astrakanit aber alles, bestimmt Tschermak, es von diesem zu trennen. Das Mineral verwandelt sich beim gelinden Erhitzen in Löweit, Verhältnisse, welche Tschermak durch Aufstellung folgender Formeln fixirt :

Astrakanit und Blödit  $MgO, SO_3 + NaO, SO_3 + 4 aq.$   
 Simonyit . . . .  $2 MgO, SO_3 + 2 NaO, SO_3 + 5 HO, 8 aq.$   
 Löweit . . . . .  $2 MgO, SO_3 + 2 NaO, SO_3 + 5 HO.$

Das spec. Gew. des Simonyits bestimmte Er zu 2,244, seine Härte zu 2,5. A giebt die Zusammensetzung der Krystalle nach Abzug eines löslichen Rückstandes von 0,40 pC., B die der derben Masse, C die Werthe der Formel :

	$SO_3$	$MgO$	$NaO$	$HO$	X*)	Summe
A (gef.)	47,17	12,65	18,86	21,82	—	100,50
B (gef.)	46,07	11,90	nicht best.	19,40	2,16	?
C (ber.)	47,90	11,98	18,56	21,56	—	100,00.

\*) Unlöslicher Rückstand.

F. Field (2) analysirte ein *Thonerdesulfat* von Iqui- <sup>Keramohalit.</sup> que, Peru, der Formel des Keramohalits,  $Al_2O_3, 3 SO_3 + 18 HO$ , entsprechend :

	$SO_3$	$Al_2O_3$	$HO$	Summe
Gefunden	85,56	15,88	48,56	100,00
Berechnet	85,93	15,57	48,50	100,00.

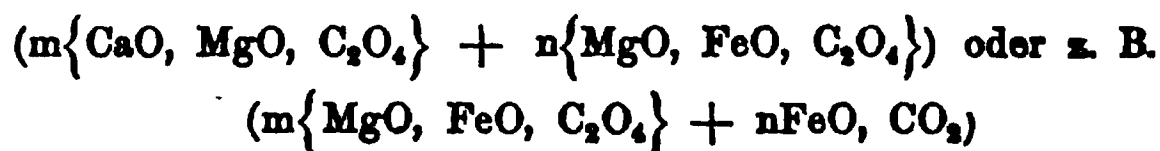
(1) Wien. Acad. Ber. (erste Abth.) LX, 718; J. pr. Chem. CVIII, 59; Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 402; Jahrb. Min. 1870, 233. —  
 (2) Chem. Soc. J. [2] VII, 259.

Sulfate mit  
Carbona-  
ten.  
Leadhillit.  
Carbonate.  
Weißbleierz.

*Leadhillit* und *Weißbleierz* in Höhlungen eines Bleiglanzes aus der Krystallgrotte des Tiefengletschers (Kanton Uri) beschreibt R. von Fellenberg-Rivier (1).

Zusammen-  
setzung der  
rhomboëdri-  
schen Car-  
bonate.

A. Cossa (2) folgert aus dem Lösungsverhältnisse gegen Wasser, mit Kohlensäuregas gesättigt, daß im normalen Dolomit (auf 1 Äquivalent Calcium ein Äquivalent Magnesium enthaltend) und im normalen Mesitin (mit gleichen Äquivalenten Magnesium und Eisen) chemisch verbundene, nicht nur isomorph gemischte Doppelcarbonate vorliegen und daß viele Varietäten der Dolomite und Mesitine aus gleichförmigen Gemengen der Doppelcarbonate oder aus einem Doppelcarbonate und einem einfachen Carbonate, beispielsweise Siderit, bestehen, also den Formeln:



entsprechen.

Es sind nämlich in 1000 Theilen Wasser, das bei 18° und 750<sup>mm</sup> Druck mit Kohlensäure gesättigt wurde, 0,115 Theile krystallisirten Magnesits, 0,720 Theile Siderits, 0,310 Theile normalen Dolomits und 0,075 Theile normalen Mesitins löslich. Würden nun im Dolomit und Mesitin bloße Mischungen, keine Doppelcarbonate vorliegen, so müßte die Zusammensetzung der in dem kohlensäurehaltigen Wasser gelösten Theile der verschiedenen Löslichkeit der Einzelcarbonate entsprechen; dem ist aber nicht so, sondern sie entsprechen der Zusammensetzung des normalen Dolomits und Mesitins, wie folgende Zahlen beweisen:

	CaO, CO <sub>2</sub>	MgO, CO <sub>2</sub>	FeO, CO <sub>2</sub>	Summe
Lösung von normalem Dolomit	54,98	45,16	—	100,14
Normaler Dolomit	54,34	45,66	—	100,01
Lösung von normalem Mesitin	—	41,32	57,57	98,89
Normaler Mesitin	—	42,00	58,00	100,00.

(1) Mittheil. d. naturforsch. Ges. zu Bern 1868, 154; Jahrb. Min. 1869, 374. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. II, 697.

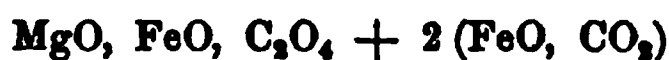


Für die Behauptung, viele Carbonate seien als Gemenge von normalem Dolomit mit kohlen. Kalk oder von normalem Mesitin mit kohlen. Eisenoxydul anzusehen, spricht die Thatsache, daß bei der Einwirkung kohlensäurehaltigen Wassers zuerst nur das überschüssige Carbonat gelöst wird, bis ein Punkt eintritt, bei dem der noch ungelöste Rest fast gänzlich aus normalem Dolomit oder Mesitin besteht. Als Beispiel einer Mischung von Normalmesitin mit Siderit analysirte Cossa einen Mesitin von Brosso :

Zusammensetzung der rhomboëdrischen Carbonate.

CO <sub>2</sub>	FeO	MgO	CaO	Summe
39,98	49,30	8,66	0,39	98,33.

Spec. Gewicht = 3,429. 1000 Theile eines bei 16° und 758<sup>mm</sup> Druck mit Kohlensäure gesättigten Wassers lösen 0,115 Theile des Minerals, die zuerst gänzlich aus FeO, CO<sub>2</sub> bestehen. Die Formel :



giebt im Vergleich mit der entsprechend umgerechneten Analyse folgende Werthe :

	CO <sub>2</sub>	FeO	MgO	Summe
Berechnet	40,705	50,194	9,101	100
Gefunden	40,745	50,000	9,255	100.

F. Sandberger (1) beschreibt die verschiedenen *Kalkspath*- und *Braunspath*generationen des Wenzelganges bei Wolfach (Schwarzwald). Die älteste silberreiche Generation ist an oligoklasreichen körnigen Gneis als Nebengestein gebunden und tritt in großblättrigen oder körnigen Partien oder in Krystallen (R und R<sup>3</sup>.R) von weißer bis bläsvioletter Farbe auf. Die von Th. Petersen ausgeführte Analyse (siehe Nr. 1 der Tabelle) beweist, daß er sehr rein ist. Ihm folgt an Alter ein *Perlspath*, bisweilen in Pseudomorphosen nach ihm, die letzteren sind Objecte der Analyse unter Nr. 2. Ihn bedeckt jüngerer *Kalkspath*, *Breithaupt's Carb. diamesus polymorphicus*,

(1) Jahrb. Min. 1869, 317.

**Carbonate.** in Krystallen  $R^3$  oder  $R^3$ . —  $2R.R.4R$  von blafsgelber oder weißer Farbe (Analyse Nr. 3). Eine jüngste Generation in wasserhellen Krystallen der Combination  $\infty R.R^3$ . —  $\frac{1}{2}R$ . ist selten. Ein Vergleich der Analysen zeigt, wie auf dem Gangraum einer ziemlich reinen Lösung von kohlens. Kalk eine Anreicherung an  $MgO$  und  $FeO$  gefolgt ist, die später wieder von einer reineren Kalklösung abgelöst wurde, welche jedoch an Reinheit vor der ersten zurückstand.

Sogenannter *krystallisirter Sandstein* wurde nach A. Brezina (1) in gleicher Krystallform, wie das bekannte Vorkommen von Fontainebleau, in Sievring bei Wien in tertiärem Sande aufgefunden, sowie nach H. Laubmann (2) bei Dürkheim, Rheinbayern, ebenfalls in tertiärem Sande. Sandsteinformen aus der Gegend von Heidelberg, die schon früher von Blum (3), neuerdings von F. Klocke (4) beschrieben wurden und  $R^3$  zeigen, stellen ächte Pseudomorphosen dar, indem der kohlens. Kalk, auf den die Bildung zurückzuführen ist, später weggeführt wurde.

**Manganspath.** Ueber nassauischen *Manganspath* in spitzen Rhomboëdern und Skalenoëdern mit  $OR$  berichtet H. Heymann (5).

**Predasit und Pencatit.** Die schon von Damour (6) gehegten Zweifel gegen die Selbstständigkeit der Species *Predasit* (Petzholdt) und *Pencatit* (Roth) haben in mikroskopischen Untersuchungen P. Hauenschild's (7) eine Bestätigung gefunden, indem dieser nachwies, daß Gemenge von Kalkspath und Brucit vorliegen.

- (1) Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 370; Jahrb. Min. 1870, 491. —  
 (2) Aus dem Jahresbericht der Pollichia in Jahrb. Min. 1870, 111. —  
 (3) Jahrb. Min. 1867, 320 u. 839. — (4) Jahrb. Min. 1869, 714. —  
 (5) Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. in Bonn 1869, 95; Jahrb. Min. 1870, 625. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1851, 870. — (7) Wien. Acad. Ber. (erste Abth.) LX, 795; J. pr. Chem. CVIII, 60; Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 402; Jahrb. Min. 1870, 233.

# Carbonate.

R. Hoffmann (1) analysirte die *Carbonate*, an ein Eozoonvorkommen von Raspenau, Böhmen knüpft sind, und zwar bildet Nr. 4 die Eozoone Nr. 5, ein grofskrystallinischer Kalkspath, ist durch krystallisiren aus Nr. 4 entstanden; Nr. 6 bildet in Gemenge mit Silicaten (siehe daselbst) die concentrischen Schalen des Riffes; Nr. 7 die centralen Partien der

Die publicirten Analysen rhomboëdrischer Carbonate sind der Raumersparnifs wegen in folgender Tabelle einigt. Nr. 1—3, Petersen, siehe oben. Nr. 4—7 Hoffmann, siehe oben. Nr. 8—10, Alexandrow und zwar Nr. 8 dunkelgrauer, feinkörniger, geschichteter Devondolomit von Grzegorzowice, bei Nowa Slupia, Nr. 9 devonischer Kalk, einem Thonschiefer eingewachsen von Swientomarz bei Nowa Slupia, Nr. 10 graulich Juradolomit von Skotniki, Polen. Nr. 11, E. Boric *Ankerit* von Giftberg, Böhmen. Andere Proben 30,173 resp. 29,665 pC. FeO, CO<sub>2</sub>, 50,493 CaO, C 0,369 SiO<sub>2</sub>.

Sp. Gew.	CaO, CO <sub>2</sub>	MgO, CO <sub>2</sub>	FeO, CO <sub>2</sub>	MnO, CO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1. 2,722	99,89	0,35	0,21	Spur	—	—
2. 2,847	56,36	25,66	15,80	2,68	—	—
3. 2,718	95,05	1,12	3,83	Spur	—	—
4. —	97,711	Spur	1,660	—	—	0,629
5. —	95,976	—	—	—	—	1,350
6. —	5,581	84,651	1,001	—	—	8,767
7. —	58,815	40,420	—	—	4,291	—
8. 2,842	58,69	44,60	0,35	Spur	—	0,49
9. 2,70	88,20	2,64	2,70	0,45	—	1,34
10. 2,825	65,265	33,335	0,841	—	—	—
11. 3,072	49,406	18,197	31,560	—	—	—

\*) Rückstand. In Nr. 4. und 7. Spuren von PO<sub>3</sub>, in Nr. 8.: 0,06 SiO<sub>2</sub> sowie 0,22 Thonerdephosphat.

(1) J. pr. Chem. CVI, 358. — (2) Zeitschr. d. deutsch. Ges. XXI, 263 u. 787. — (3) Wien. Acad. Ber. (erste Abth.) 1. Jahrb. Min. 1870, 229.

- Soda.** J. Joffre (1) analysirte natürliche *Soda* aus dem Süden von Fezzan an der Grenze der Sahara. Das Mineral, das einen ziemlich wichtigen Handelsartikel bildet, tritt in 2 bis 3 Centimetern dicken Schichten auf, welche im Wesentlichen der Klapproth'schen Formel :



entsprechen. Als Verunreinigung enthalten sie 0,53 pC. Sand, 0,01 pC.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,05  $\text{CaO}, \text{CO}_2$ , 0,46  $\text{NaCl}$  und 0,44  $\text{NaO}, \text{SO}_3$ .

- Hamartit.** Das nach Hisinger's Analyse vom Jahre 1838 als *Hydrofluocerit* bezeichnete Mineral von der Bastnäsgrube bei Riddarhyttan stellte sich nach einer Analyse von A. E. Nordenskjöld (2) als eine Mischung eines Carbonats mit einer Fluorverbindung der Formel :



heraus. Die Analyse mit der Formel verglichen ergab :

	LaO	CeO	CO <sub>2</sub>	HO	Fl u. O (Verlust)
Gefunden	45,77	28,49	19,50	1,00	5,23
Berechnet	46,15	28,60	20,20	—	5,05.

Für den durch die erneute Analyse falsch gewordenen Namen schlägt Er den neuen : *Hamartit* vor. Das Mineral tritt in kleinen wachsgelben fettglänzenden Drusen zwischen Allanitkrystallen auf und zeigt Blätterdurchgänge, wahrscheinlich nach rhombischer Säule und zwei Flächenpaaren. Spec. Gew. = 4,93, Härte = 4. Vor dem Löthrohre schwärzt es sich unter Abgabe von sehr wenig Wasser, wird dann weißgelb, rissig und undurchsichtig, schmilzt aber nicht. Mit schwefels. Kali geschmolzen giebt es deutliche Fluorreaction. Nach dem Glühen von  $\text{SO}_3$  leicht gelöst unter Entwicklung von  $\text{HFl}$ .

(1) Bull. soc. chim. XII, 102; Zeitschr. Chem. 1869, 667; Chem. News XX, 130. — (2) Pogg. Ann. CXXXVI, 628; J. pr. Chem. CVI, 506; Chem. News XX, 46.

Nähere Nachrichten über die russischen *Flussspathe* <sup>Fluoride.  
Flussspath.</sup> giebt N. von Kokscharow (1).

K. von Hauer (2) publicirt zahlreiche, von A. von Kripp angestellte Analysen ungarischer und siebenbürgischer Steinsalzsorten. <sup>Chloride.  
Steinsalz.</sup>

A. Vogel (3) fand in dem Rückstand beim Auflösen des weissen *Steinsalzes* von Berchtesgaden (5,6 pC. des Steinsalzes) neben Spuren von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{LiO}$  :

$\text{CaO}, \text{SO}_2$	$\text{NaO}, \text{SO}_2$	$\text{KO}, \text{SO}_2$	$\text{MgO}, \text{SO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_2$	Summe
81,80	14,60	1,08	0,40	1,14	0,46	99,48.

Es stellt dieser Rückstand ein weisses grobkörniges Pulver von krystallinischem Gefüge dar.

Den deutschen Lesern bekannte Facta über die *Stalfurter Salzvorkommen* gaben Bald und Mactear (4).

C. Klein (5) führt am *Atakamit* aus den Burre-Burregruben, Neusüdwaies, Australien, eine neue Pyramide auf. <sup>Atakamit.</sup>

Um die Bildung desselben unter Mitwirkung des Seewassers zu erklären, liess A. H. Church (6) 200 CC. einer zehnpcentigen Kochsalzlösung auf 2 Grm. Kupferlasur einwirken. A giebt die Zusammensetzung der letzteren, B des Products der Einwirkung, C des Atacamits :

	$\text{CaO}$	$\text{CO}_2$	$\text{HO}$	$\text{Cu}$	$\text{Cl}$
A	69,2	25,6	5,2	—	—
B	59,55	—	18,14	10,47	11,70
C	53,6	—	16,2	14,3	16,0.

Die Richtigkeit einer Angabe Selb's über Vorkommen des *Chlorsilbers* in Wolfach, Schwarzwald, wird von E. Sandberger (7) bezweifelt. <sup>Chlorsilber.</sup>

Chlorbromsilber von Silverreef bei St. Arnaud, Australien, beschreibt C. Zerrenner (8). <sup>Chlorbromsilber.</sup>

(1) Aus: Materialien z. Mineral. Russlands in Jahrb. Min. 1869, 745.  
— (2) Jahrb. d. geolog. Reichsanst. XIX, 75; Chem. News XX, 190. —  
(3) N. Rep. Pharm. XVIII, 227. — (4) Chem. News XIX, 64 u. 77. —  
(5) Jahrb. Min. 1869, 347. — (6) Chem. Soc. J. [2] VII, 24. — (7) Jahrb. Min. 1869, 321. — (8) Berg- u. hüttenm. Zeitung XXVIII, 96.

Organoide-  
Hartit.

J. Rump f (1) berichtet über den *Hartit* von Oberdorf bei Voitsberg, Steiermark. Derselbe findet sich in holzartiger Braunkohle bald derb in kleinen Trümmern oder als Anflug, bald krystallisirt in Krystallen von 6 bis 8 und 4 bis 6<sup>mm</sup> Grösse. Die reinen Partieen sind farblos und durchsichtig, durch Beimengungen gelb bis braun. Spec. Gew. 1,051. Bei 74° schmilzt das Harz und entwickelt von 150° an Dampfblasen, ohne dafs aber die Temperatur selbst bei 340° stationär würde. Es erstarrt im Gegensatz zum Schmelzpunkt bei 65°. Durch Reiben wird es negativ electrisch und besteht nach F. Ullik der Formel  $C_6H_5$  (vergleiche III.) entsprechend aus :

	I. gefunden	II. gefunden	III. berechnet
C	87,43	87,34	87,8
H	12,44	12,65	12,2
Summe	99,87	99,99	100,0.

Die Krystalle sind triklinisch mit den drei Axenwinkeln  $cb = 74^\circ$ ,  $ca = 86^\circ$  und  $ab = 80^\circ 15'$ , wobei  $a < b < c$  und den beobachteten Flächen, nach ihrem Vorwalten geordnet:  $\infty \bar{P} \infty . \infty \bar{P}' \infty . 0P . 'P' . \infty'P . \infty \bar{P}'n$ . Die Säulen zeigen mitunter Hemimorphismus. Die Pinakoide sind oft gekrümmt bis zu vollkommener Hakenform. Spaltbarkeit nach den Pinakoiden.

Asphalt.

v. Dücker (2) beschreibt *Asphalt* auf Klüften des Melaphyrs von Neurode, Niederschlesien.

Wollongongit.

*Wollongongit* nennt B. Silliman (3) eine Cannelkohle, die 82,5 pC. flüchtige Kohlenwasserstoffe, 6,5 Kohlenstoff und 11,0 Asche enthält und aus dem Wollongongdistricte in Neusüdwaies stammt. Härte = 2 bis 2,5, spec. Gew. 1,04 bis 1,49. Sie ist grünlich und bräunlichschwarz, im

(1) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LX, 91; Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 227 u. 304; J. pr. Chem. CVII, 189; Chem. Centr. 1870, 127; Jahrb. Min. 1870, 230; Chem. News XX, 119. — (2) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 240. — (3) Sill. Am. J. [2] XLVIII, 85; Chem. News XX, 154; Jahrb. Min. 1870, 228.

Strich lichtbraun bis gelblich, in dünnen Spähnen durchscheinend. Bruch muschelrig. Hauptsächlich ist die Untersuchung dem technischen Werthe der Kohle gewidmet.

S. F. Peckham (1) kommt nach Untersuchungen <sup>Albertit.</sup> des Vorkommens von *Albertit* und verwandten Mineralien in Gangform zu dem Schlusse, daß dieselben nicht durch eine Verdickung präexistirenden Petroleums entstanden sein können, sondern durch eine langsame Metamorphose bituminöser Mineralien bei verhältnißmäßig niedriger Temperatur.

G. vom Rath (2) beschreibt die krystallographischen Eigenschaften des *Atelestits*. Derselbe kommt in kleinen diamantglänzenden schwefelgelben Krystallen mit dem Kieselwismuth von Schneeberg vor. Von seiner chemischen Constitution ist nur bekannt, daß er Bi enthält. Die monoklinen Achsen haben das Verhältniß 0,869 : 1 : 1,822.  $C = 110^{\circ}30'$ .  $\infty P = 83^{\circ}16'$ ,  $P$  (ber.)  $= 114^{\circ}5\frac{1}{2}'$ . Beobachtete Formen  $\infty P$ ,  $P$ ,  $\infty P\infty$ ,  $-\frac{2}{3}P\infty$ ,  $\infty P\infty$ . <sup>Unbekannte Mineralien. Atelestit.</sup>

A. Scheurer-Kestner (3) untersuchte eine Reihe <sup>Versteinerungsmittel.</sup> fossiler und subfossiler *Knochen*. Er weist in denselben zwei Modificationen des *Osseins*, eine in HCl lösliche und eine unlösliche nach, von denen die erstere sich allmählig aus der zweiten entwickelt. Er glaubt deshalb aus der relativen Menge derselben mit Sicherheit schließen zu können, ob Knochen einer und derselben Lagerstätte wirklich gleichalterig sind. Die folgenden Analysen betreffen Knochen aus dem Lehm der Umgegend von Colmar :

100 Theile organischer Substanz bestehen aus :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
unlöslichem Osseïn	29,5	23,8	20,12	85,0	78,0	73,5	93,5	72,5
löslichem Osseïn	70,5	76,2	79,88	15,0	27,0	26,5	6,5	27,5.

(1) Sill. Am. J. [2] XLVIII, 362. — (2) Pogg. Ann. CXXXVI, 422; Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. in Bonn 1869, 27; Jahrb. Min. 1869, 577. — (3) Compt. rend. LXIX, 1207; Chem. Centr. 1870, 404; Chem. News XX, 311.

Versteine-  
rungsmittel.

1. Fossiles Pferd (an einer anderen Stelle des Textes ist es ein Hirsch). 2. Mammuth. 3. bis 8. Mensch und zwar 4. aus dem 4. oder 5. Jahrhundert; 5. aus dem 16. oder 17. Jahrhundert. 6. Gallierschädel; 7. und 8. aus der Zeit der Merowinger. Für 3. beansprucht der Verfasser Gleichzeitigkeit mit dem Mammuth, weil nur in dieser Probe menschlicher Knochen das lösliche Osseïn überwiegt.

Von anderen Localitäten hat Er noch untersucht: 9. und 10. Ursus spelaeus aus den Höhlen von Sentheim und zwar 9. Schädel, 10. Femur; 11. bis 13. Mensch von Vaureal bei Pontoise, Dép. Seine et Oise und zwar 11. männliche Kinnlade, 12. desgl. weiblich, 13. Femur; 14. und 15. von Argenteuil, Dép. Seine et Oise und zwar 14. Tibia, 15. Os parietale.

	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	
Unlös. Osseïn	1,28	0,64	2,52	7,14	6,62	4,28	3,44	in 100 Subst
Lösl. Osseïn	7,11	1,88	14,69	8,86	5,06	6,59	4,79	„ „ „

Von 1. 2. und 3. giebt Er auch die vollständige Analyse :

	1.	2.	3.
Unlösliches Osseïn . . . . .	3,9	2,8	3,1
Lösliches Osseïn . . . . .	9,3	8,9	12,3
Wasser . . . . .	6,8	5,7	6,0
Kieselsäure . . . . .	0,3	12,4	3,5
Phosphors. und kohlens. Kalk	79,3	70,1	74,4
	99,6	99,9	99,3.

E. de Beaumont (1) macht gegen die Betrachtungen des Verfassers gewichtige Einwendungen, die namentlich auf die bedeutende Differenz des Gesamtgehaltes an organischer Substanz in Knochen gleicher Lagerstätte aufmerksam machen.

Auch Wibel (2) versucht durch die chemische Analyse das Alter fossiler Knochen zu bestimmen, indem Er an-

(1) Compt. rend. LXIX, 1211. — (2) Nach einem Schulprogramm in Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 379.



nimmt, daß bei sonst gleichen Verhältnissen, namentlich Versteine-  
rungsmittel. gleicher Beschaffenheit der Lagerstätte, die Knochen um so älter sind, je kleiner ihr organischer, ihr Stickstoff- und ihr Kreidequotient sind. Er versteht nämlich unter dem ersten das Verhältniß der organischen Masse zum Kalkphosphat, unter dem zweiten dasjenige des Stickstoffs zur Gesamtsumme der organischen Bestandtheile, unter dem letzten dasjenige zwischen dem Carbonat und Phosphat.

A. C. Oudemans (1) analysirte das Holz von *Colbertia ovata* von Java, durch Einwirkung eines Baches *versteinert* (A). Zum Vergleich untersuchte Er auch die Asche des lebenden Baumes (B), wovon das lufttrockene Holz 1,9 pC. gab :

	SiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	PO <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	KO	NaO	X*)	Summe
A	98,0	—	1,3	—	Spur	—	—	—	—	—	0,7	100,0
B	58,8	8,6	1,8	1,5	Spur	0,1	12,8	2,7	11,3	1,8	—	99,4

\*) Organische Substanz und Wasser.

Der Hoffmann'schen Analysen der Versteinerungsmittel eines Eozoonriffes wurde unter den Silicaten und den Carbonaten Erwähnung gethan.

E. Bořický (2) beschreibt böhmische *Eisenspath-Pseudomorphosen* und solche von *Kupferglanz nach Kupferkies*; Stelzner (3) *Markasit, Eisenkies* und *lichtes Rothgiltig nach Glaserz* von Vereinigt Feld bei Brand (Freiberg), C. Zerrenner (4) *Markasit nach Polybasit* von Przibram, F. Sandberger (5) *Rothgiltig und feinkörniges Silber nach schaligem Antimonsilber*. Pseudo-  
morphosen.

C. J. Schultze (6) untersucht an *Brauneisenstein-Pseudomorphosen* aus dem Keuper von Osnabrück die

(1) J. pr. Chem. CVI, 54; Chem. News XIX, 218. — (2) Wien. Acad. Ber. (erste Abth.) LIX, 605. — (3) Berg- u. hüttenm. Zeitung XXVIII, 88; Jahrb. Min. 1869, 480. — (4) Berg- u. hüttenm. Zeitung XXVIII, 114; Jahrb. Min. 1870, 230. — (5) Jahrb. Min. 1869, 309. — (6) Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 233.

**Pseudomorphosen.** Lage der noch als Eisenkies erhaltenen Linien im Innern; Kosmann (1) beschreibt *Eisenoxydhydrat* in Formen des *Weißbleierz*es von Friedrichsseggen bei Oberlahnstein, Nassau.

R. Blum (2) schildert Pseudomorphosen von *Epidot* nach *Granat* von Arendal.

Die Substanz, welche bei Oberwiesenthal in Formen des *Leucits* auftritt, war von Naumann (3) auf Grund der Analyse für ein Gemenge von Brauneisenstein und Oligoklas erklärt worden. Sie zeigt aber nach Zirkel's (4) mikroskopischer Untersuchung *nicht* die charakteristische bunte Farbenstreifung im polarisirten Licht.

Th. Petersen (5) analysirte *Pseudomorphosen* von *Braunspath* nach *Kalkspath*, siehe unter Kalkspath.

F. Sandberger (6) beschreibt von neuem die von Selb aufgefundenen *Pseudomorphosen* von *Braunspath* nach einer unbekannten Substanz von Wolfach, Schwarzwald. Sie bilden hohle rechteckige Nadeln von bis 4 CM. Länge und 2 MM. Durchmesser, mitunter durch eine senkrechte Leiste in zwei oder mehrere Fächer getheilt.

Perimorphosen einer asphaltähnlichen Substanz nach Calcit fand E. Bořický (7) in einer obersilurischen Schichten entstammenden Kalksteinkugel.

**Paragenese.**

Materialien zur *Paragenesis* liefert F. Sandberger in Nachträgen zu Seinen Untersuchungen der Wittichener Erzgänge (8) und bei Gelegenheit Seiner Schilderung des Wenzelganges bei Wolfach (9), V. von Zepharovich (10)

(1) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 644. — (2) Jahrb. Min. 1869, 721. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1860, 760; f. 1861, 997. — (4) Pogg. Ann. CXXXVI, 544. — (5) Jahrb. Min. 1869, 319. — (6) Jahrb. Min. 1869, 317. — (7) Aus Lotos in Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 119. — (8) Jahrb. Min. 1869, 205; vgl. Jahresber. f. 1868, 1022. — (9) Jahrb. Min. 1869, 290. — (10) Jahrb. d. geolog. Reichsanst. XIX, 225.

hinsichtlich der Schwefelablagerung von Swoszowice, E. <sup>Paragenesis.</sup>  
Bořický (1) in Betreff der Mineralien der silurischen  
Eisensteinlager Böhmens. Die Resultate sind bei den Re-  
feraten über die einzelnen Mineralspecies nach Möglich-  
keit berücksichtigt.

(1) Wien. Acad. Ber. (erste Abth.) LIX, 589.



# Chemische Geologie.

---

Allgemei-  
nen.

J. Roth (1) veröffentlicht in Seinen Beiträgen zur Petrographie eine vollständige Uebersicht aller 1861 bis 1868 veröffentlichten Analysen plutonischer Gesteine, im Anschluß an Seine 1861 erschienene Zusammenstellung : die Gesteinsanalysen in tabellarischer Uebersicht.

Anknüpfend an den Beweis des Zusammenvorkommens von Magneteisen und Titaneisen in pfälzer Melaphyren (für die Er den Namen *Palatinit* einführt) liefert H. Lapeyres (2) eine eingehende Kritik der *Associationsgesetze* für krystallinische Gesteine.

Metamorphi-  
smus

K. A. Lossen (3) veröffentlicht eine grössere Arbeit über die metamorphischen Gesteine aus der paläozoischen Schichtenfolge des Ostharzes, die neben ausführlichem localem Detail auch viele allgemeine Bemerkungen über *Metamorphismus* enthält. Für den gemeinen, dem Einfluß naher Eruptivgesteine entrückten Metamorphismus gelangt Er zu dem Erfahrungssatze, daß derselbe in geradem Verhältnisse zu den Schichtenstörungen durch Knickungen

(1) Aus den Abhandlungen der königl. Academie d. Wissenschaften zu Berlin 1869, 67. — (2) Jahrb. Min. 1869, 513; vgl. hierzu die Bemerkungen A. von Lasaulx' Jahrb. Min. 1869, 842. — (3) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 281; Jahrb. Min. 1870, 118.

u. s. w. steht. Von Contactgesteinen sind die sogenannten <sup>Metamorphi-</sup> grünen Schiefer (glimmerig-chloritische Schiefer mit Eisen-<sub>mus.</sub>rahm, Quarz, Kalk, triklinem Feldspathe und Epidot als Gemengtheil oder in Adern und Schnüren), für den *dichten* Diabas charakteristisch, während der *körnige* Diabasgabbro von zweierlei Contactgesteinen begleitet wird: einem kiesel-schieferartigen Gestein, das nach Lossen weit richtiger mit Hälleflinta verglichen, ja geradezu identificirt wird, und jenen Band- und Fleckenschiefern, die Zincken als Desmosite und Spilosite bezeichnet hat. An gewissen Stellen sind aber diese letzteren Gesteine durch Massen von vollkommen porphyrischem Aussehen vertreten, dort nämlich, wo auch der Granit mit seiner Contactzone nahe herantritt, so daß an eine Häufung des metamorphosirenden Einflusses gedacht werden könnte, wie auch in diesen Pseudoporphyrten ein extremes Auftreten der in den Band- und Fleckenschiefern schon angedeuteten krystallinischen Ausbildung vorliegt. Ein Profil bei Friedrichsbrunn läßt die Uebergänge aus Thonschiefer in diese Pseudoporphyre deutlich erkennen. Der Thonschiefer wird graugelb, verworren schieferig, zeigt eine dichte splitterige Grundmasse mit einzelnen Quarzkörnern und Feldspathen. Näher dem Diabaslager verschwinden die Schieferfasern aus der Grundmasse, die Quarze mehren sich, Feldspathe sind selten; einen Schritt weiter liegt ein vollkommener Porphyr vor, ohne alle Schieferung, von eruptivem nur durch grüne Flecken unterschieden, die sich unter der Loupe in ein Haufwerk kleiner Strahlsteinsäulen auflösen (Analyse I). Die unmittelbare Begrenzung des Diabases auf der anderen Seite bildet ein vollkommen dichtes Gestein, lediglich hälleflintartige Grundmasse, ohne alle Ausscheidung mit Ausnahme weniger Eisenkieskrystalle (Analyse II). Die übrige Gesteinsfolge ist der geschilderten gleich. Diese porphyrartigen Gesteine fixirt Lossen unter dem Namen der *Porphyroïde* und reiht sie den krystallinischen Schiefern zwischen Gneis und Hälleflinta ein. Indem Er sie

**Metamorphis-**  
**mus.** mit den handgroß bis zu einer Gröfse, die Steinbruchs-  
anlagen gestattet, vorkommenden Einschlüssen und Ein-  
lagerungen faseriger Pseudoporphyre in stark dislocirten  
Thonschieferschichten fern von Diabaslagern in Parallele  
setzt, kommt Er zu dem Satze, daß dieselben Gesteine,  
die als krystallinische Contactschiefer an der Grenze der  
Eruptivgesteine auftreten, auch in den ausgedehnten unab-  
hängigen krystallinischen Schiefersystemen vorkommen.  
Den Proceß des Metamorphismus selbst denkt Er sich als  
einen mechanischen, sogleich oder später von chemischen  
Folgen begleitet, indem Er an die Möglichkeit einer Um-  
setzung des Druckes bei der Eruption in innere Molecular-  
bewegung, welche eine Anregung zur Krystallisation geben  
konnte, erinnert, wenngleich man zu der Vollendung des Pro-  
cesses des Wassers kaum entrathen kann. Die Frage nach  
Stoffzufuhr und Abfuhr läßt Er bis zu genauen chemischen  
Untersuchungen offen. Die citirten Analysen sind von  
Michaelis ausgeführt, und zwar ist IIb die Correctur  
von IIa nach Abzug des Schwefeleisens :

	FeS <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO *)	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe	Sp.Gw
I	—	70,38	13,92	3,25	0,18	3,38	2,54	3,61	1,49	1,42	100,17	2,701
IIa	3,01	72,14	8,31	4,27	0,48	4,64	3,97	1,54	0,66	1,55	100,57	2,785
b	—	78,99	8,51	4,37	0,49	4,76	4,07	1,57	0,68	1,57	100,01	

\*) Eine specielle Untersuchung wies nach, daß alles Fe in der That als FeO vorhanden ist.

**Löslichkeit.** Die *Löslichkeit* verschiedener Varietäten des kohlen-  
Kalkes in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser unter-  
suchte A. Cossa (1) und fand, daß sich in 1000 Theilen  
lösten :

(1) Aus Ricerche di Chimica mineralog. in J. pr. Chem. CVII, 125;  
Chem. News XX, 118.

Marmor, Carrara	bei 7,5 bis 9,5° Temp. u. 753 <sup>mm</sup> Druck	1,181 Theile
" "	20,5 " 22° " " 741-746 " "	0,9487 "
" "	26 " 28° " " 737-742 " "	0,855 "
Kreide, Lüneburg	18° " " 740 " "	0,835 "
Künstlich gefällter Kalk	18° " " 739,7 " "	0,950 "
Doppelspath, Island	18° " " 735,1 " "	0,970 "
Kalkspath, Balma di Puzicot	12° " " 754,2 " "	1,223 "
" Traversella	12° " " 754,2 " "	1,212 "
Dolomit, Traversella	11,5 " " 748,7 " "	0,654 "
" klein-krystallinisch, Trav.	11,5 " " 754,6 " "	0,725 "
" krystallisirt, Trav.	11 " " 745,7 " "	1,224 "
" grob-krystallinisch, Trav.	11 " " 749,1 " "	1,073 "
Oolithischer Kalk, Ptoverno, Friaul	15 " " 747 " "	1,252 "
Dolomitischer Kalk, Monticello "	15,5 " " 739,9 " "	0,573 "

Ferner untersuchte Derselbe (1), ähnlich wie K. Haus- Löslichkeit.  
 hofer (2), eine Reihe von Gesteinen auf ihre *Zersetzbarkeit durch Wasser*. Feines Gesteinspulver wurde mit der 25fachen Menge Wasser von 17 bis 18° übergossen, das Filtrat zur Trockne eingedampft, der Rückstand wieder gelöst, filtrirt, abermals mit etwas HCl eingedampft und als Chlorür gewogen (im Folgenden mit R bezeichnet). *Gneiß* von einer Moräne zwischen Colle di Ragogna und S. Daniele (Friaul) mit weißgelbem Orthoklas und Kaliglimmer : R = 0,125 pC., Spectralprobe überwiegend K, deutliche Spuren von Na, Ca und Li. — *Gneiß* mit Orthoklas von Albach bei Aschaffenburg (3) : R = 0,0866 pC. — *Syenit* (Hornblende, Orthoklas, Quarz) vom Plauen'schen Grund bei Dresden : R = 0,1123 pC. — *Feldspathporphyr* mit Quarzkrystallen von Cattajo, Euganeen : R = 0,0935 pC. — *Pechstein*, porphyrartiger, Monte Sieva, Euganeen, vor dem Löthrobre leicht schmelzbar zu weißem halbdurchsichtigem Glas mit 4,133 pC. HO, das Pulver stark alkalisch reagirend : R = 0,0562 pC. — *Pechstein* von Monte Sieva

(1) J. pr. Chem. CVI, 381. — (2) Jahresber. f. 1868, 1021. —

(3) Ein Ort „Albach“ existirt in Unterfranken nicht, vielleicht „Haihach“?

**Löslichkeit.** mit 6,355 pC. HO : R = 0,110 pC. — *Pechstein* von Buschbad bei Meissen : R = 0,0592 pC. — *Perlit* von Monte Sieva, Euganeen, mit 4,099 pC. HO : R = 0,0624 pC. — *Perlit* von Glashütte, Ungarn, mit 1,355 pC. HO : R = 0,0729 pC., vorwaltend K, Spuren von Ca, kein Li. — *Phonolith* von Monte Crovi bei Battaglia, Euganeen, leicht zu farblosem Glase schmelzbar, mit 6,296 pC. HO und 11,66 pC. in HCl löslichen Theilen : R = 0,326 pC. — *Trachyt* von Monte Chioju, Viacenza, zersetzt : R = 0,0937 pC. mit deutlichem Li. — *Trachyt*, frisch, Monte Ortona, Euganeen : R = 0,0871 pC. — *Trachyt* (Sanidin, Hornblende, Glimmer, porphyrartig, zersetzt), S. Pietro, Montagnon, Euganeen : R = 0,0567 pC. — *Trachyt*, S. Daniele, Euganeen : R = 0,075 pC. — *Granit* von Montarfano, Lago maggiore (Albit, Quarz, Glimmer) : R = 0,0727 pC., kein Li. — *Granit* von Baveno (Orthoklas, Glimmer, Quarz) : R = 0,0966 pC. Spuren von Li. — *Feldspath* (dicht, weiß, Gänge im Diorit), Mosso, Biella, Piemont, schmilzt leicht zu weißem Email : R = 0,35 pC. — *Basalt*, Monte nuovo, Euganeen, schwer schmelzbar, fast ganz in HCl löslich : R = 0,1271 pC., worin Ca und Li.

**Mikroskopie.** Allgemeine Bemerkungen über *mikroskopische Geologie* veröffentlicht Perty (1).

**Augit u. s. w. als Polargemengtheil.** G. Tschermak (2) behandelt die Unterscheidung der Mineralien aus der *Augit*-, *Amphibol*- und *Biotit*gruppe unter dem Mikroscope unter Anwendung der dichroscopischen Loupe oder Drehens des unteren Nicols. *Bronzit* zeigt (im ersten Falle *neben* einander, im zweiten *nach* einander) nur wenig verschiedene dichromatische Bilder, *Hypersthen* ist stärker dichromatisch, doch ist die Absorption in beiden Bildern wenig verschieden, beide also gleich dunkel. *Diallag* ist wenig dichromatisch, zeigt aber ein

(1) Mittheilungen d. naturforschenden Ges. zu Bern 1868, 25. —

(2) Wien. Acad. Ber. (erste Abth.) LX, 5; Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 321; Jahrb. Min. 1869, 752.



System paralleler feiner Risse. *Augit* zeigt wenig Dichroismus und eben so wenig feine Risse. Im Gegensatze liefert *basaltische Hornblende* zwei an Helligkeit sehr verschiedene Bilder, bei der *gemeinen* ist die Erscheinung etwas weniger frappant. *Biotit* liefert sehr verschiedene Reactionen, je nachdem er parallel zur Spaltungsebene geschnitten wird, oder ob nicht. Im ersten Falle tritt keine Farbenschwankung ein, im zweiten eine sehr bedeutende zugleich mit parallelen Linien.

F. Zirkel (1) weist durch mikroskopische Untersuchungen den *Leucit* in einer Reihe erzgebirgischer und nordböhmischer Gesteine nach. So in den Basalten von 1. Domina bei Sebastiansberg, 2. einer Kuppe SO von Scheibenberg, 3. Geising bei Altenberg, 4. Pöhlberg bei Annaberg, 5. Kosakow im böhmischen Mittelgebirge, 6. Tichlowitz an der Elbe, 7. Milleschauer, 8. Kammerbühl, sowie 9. in dem basaltischen Tuff zwischen Kaden und Klösterle und in den zwei Gesteinen von 10. Hauenstein bei Schlackenwerth, 11. vom Seeberg bei Kaden und 12. der sogenannten basaltischen Wacke von Johanngeorgenstadt. Den Basalten Nr. 1 bis 6 *fehlt* jeder Feldspath, 2 und 3 enthalten eine Substanz, die möglicher Weise Melilith ist, doch kann sich Zirkel nicht für Laspeyres' Meinung aussprechen, der dieses Mineral als Gemengtheil *aller* Basalte aufführte. Nr. 1 läßt noch Nephelin mit Augiteinschlüssen, Augit, Olivin und Magnet-eisen erkennen, Nr. 4 enthält den Leucit besonders schön. Im Olivin der Nr. 5 treten die Flüssigkeitseinschlüsse, welche in anderen Olivinen (2) auch beobachtet wurden, sehr deutlich auf. Die Gesteine 10. und 11. kann Zirkel nicht mit dem ihnen gewöhnlich zugeschriebenen Namen *Phonolith* belegen, da sie gar keinen Sanidin und

Leucit als  
Falgemeng-  
theil.

(1) Pogg. Ann. CXXXVI, 544; Jahrb. Min. 1869, 755. — (2) Vgl. diesen Jahresber. S. 1185.

zu wenig Nephelin enthalten. Sie gehören eben so wie Nr. 12, mit dem Gesteine vom Eichberge (Kaiserstuhl) und gewissen Gesteinen des Laacher Sees zu einem und demselben Gesteinstypus, charakterisirt durch das gemeinsame oder theilweise Zusammenauftreten von Leucit, Nosean, Nephelin, Granat, Hornblende oder Augit. Nr. 12 enthält eine ziemliche Menge farbloser Glasmasse mit Augiteinschlüssen. Durch diesen Nachweis mikroskopischer Leucite in Gesteinen der Umgegend wird auch das räthselhafte Auftreten der Leucitpseudomorphosen von Oberwiesenthal<sup>(1)</sup> dem Verständniß näher gerückt, liefs sich doch Nosean sowohl in der mitunter ihnen anhängenden Gesteinsmasse, als in dem Gemenge der Krystalloide selbst nachweisen.

PO<sub>5</sub>, Cl, Fl  
in Gesteinen.

Als Beitrag zum Beweise einer sehr *allgemeinen Verbreitung des Gehalts an Phosphorsäure, Chlor und Fluor*, berichtet Petersen (2), daß er diese Stoffe außer im Basalte von Rofsdorf bei Darmstadt (3) (1,32 pC. PO<sub>5</sub> = 3,23 pC. Apatit) auch im Dolerit des Meifsner (1,21 pC. PO<sub>5</sub> = 2,96 pC. Apatit), im Anamesit von Steinheim bei Hanau (0,44 pC. PO<sub>5</sub> = 1,06 pC. Apatit), im *Diabas* von Weilburg (0,64 pC. PO<sub>5</sub> = 1,57 pC. Apatit) im *Hyperit* aus dem Lahntunnel bei Weilburg (0,36 pC. PO<sub>5</sub> = 0,88 pC. Apatit), in drei nassauischen Porphyriten (0,014; 0,026 und 0,043 pC. PO<sub>5</sub>) (4) nachgewiesen habe. Der Apatitgehalt des Dolerits vom Meifsner, der Diabase und Hyperite giebt sich nach Sandberger (5) auch unter dem Mikroscope zu erkennen. Von sonst seltenen Elementen wies Petersen (6) Ni und Co außer in mehreren Magnetkiesen neben Cr im Basalt von Rofsdorf nach. Er glaubt dieselben hier an Olivin gebunden, wie er Ni und

(1) Vgl. Jahresber. f. 1860, 760. — (2) Jahrb. Min. 1869, 38; J. pr. Chem. CVI, 73. — (3) Vgl. diesen Jahresber. „Basalt“. — (4) Jahrb. Min. 1869, 38; J. pr. Chem. CVI, 73. — (5) Ebendasselbst. — (6) J. pr. Chem. CVI, 145.

Co auch im Picotit eines Olivingesteins von Dun Mountain auf Neuseeland und in dem Meteorit von Pultusk fand.

v. Lasaulx (1) prüfte die Untersuchungen G. Maw's über die färbenden Substanzen in den bunten und gefleckten Schichten. Er kommt zu demselben Resultate wie Maw, daß nämlich die Entfärbungen in Schichten, die durch Eisenoxyd gefärbt sind, zwar auf geringeren Gehalt an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , aber nicht auf Reduction desselben zu FeO beruhen (2), da letzteres keine Zunahme zeigt. Er belegt diese Behauptung durch Bestimmung der Eisenoxyde in gefleckten und gestreiften Sandsteinen. Um eine Wurzel, die in buntgefärbten Sand hineinragte, hatte sich direct an derselben eine an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sehr reiche dunkle Zone, sodann eine bleiche arm an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gebildet, die dann erst in die normale Färbung der Schicht mit mittlerem Eisenoxydgehalt übergang.

FeO und  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  als färbende Substanzen.

Zu Seiner Schilderung der Wittichener *Erzgänge* hat <sup>Gänge.</sup> F. Sandberger (3) Nachträge geliefert, sowie neuerdings den Wenzelgang bei Wolfach, Schwarzwald (4), untersucht. Für die Gangarten des letzten führt Er den Beweis der Abhängigkeit vom Nebengestein, ein Verhältniß, das sich auch auf dessen Nickel- und Kobalterze verallgemeinern läßt, während der Ursprung der Antimonsilbererze und ihrer Verwandten noch dunkel ist. Der mineralogische Inhalt der Abhandlung wurde bei dem Referate über die einzelnen Species möglichst berücksichtigt.

B. von Cotta (5) schließt aus dem Fund eines Glimmerschiefergeschiebes mit Zinkblendetrümmern in der Kohlenformation von Hainichen auf ein höheres Alter gewisser Freiburger *Erzgänge*, die ihrer Mehrzahl nach jün-

(1) Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. in Bonn 1869, 46. — (2) In Bezug auf gegentheilige Beobachtungen vgl. u. And. Jahresber. f. 1868, 1029; Sandberger, geolog. Beschreibung von Baden, Karlsruhe 1861, 25. — (3) Jahrb. Min. 1869, 205; vgl. Jahresber. f. 1868, 1022. — (4) Jahrb. Min. 1869, 290. — (5) Jahrb. Min. 1869, 560.

ger als Quarzporphyr sind. Es giebt bei Freiberg keinen Glimmerschiefer mit Blendeeinlagerungen, es kommt dieselbe aber häufig als Imprägnation neben den Erzgängen vor, die also bei Ablagerung der Kohlenformation schon gebildet sein mußten.

**Granit.** Bezüglich der irischen und englischen *Granite* kommt S. H a u g h t o n (1) zu dem Schlusse, daß sie entweder als eruptive Gesteine den Formationen von Silur bis zur Kohle angehören und dann keinen Kalkfeldspath, sondern Orthoklas und Albit (Analyse siehe unter Feldspath) enthalten, oder metamorphisch sind und dann neben Orthoklas Kalkfeldspath, aber keinen Albit führen.

**Diabas.** Th. Petersen (2) fand im *Diabas* von Weilburg, Nassau :

FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	MgO	PO <sub>5</sub>
11,68		0,41	5,42	5,69	0,64

und ist geneigt in diesem Gesteine die Quelle nicht nur der Eisen- und Phosphorsäuresalze, sondern auch der Magnesia zu suchen, die durch secundäre Ablagerung resp. Infiltration, die Eisensteine, Staffelite und Dolomite erzeugten. Er verallgemeinert also Seine schon früher mitgetheilten, von Sandberger und Stein gestützten Ansichten auch auf das zuletzt genannte Gestein.

G. T s c h e r m a k (3) bezeichnet Richthofen's *Monzon-Hypersthenit* von Canzacoli, Südtirol, als *Diabas*, indem er nachweist, daß das Mineral, welches Richthofen Hypersthen nannte, Augit ist, neben dem Labradorit, Glimmer, Spinell und Magneteisen das körnige Gestein bilden. K o n y a's Analyse ergab neben Spuren von TiO<sub>2</sub> :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
38,18	10,06	17,50	9,47	11,84	9,72	1,38	0,52	1,26	99,93

(1) Lond. R. Soc. Proc. XVII, 209; Phil. Mag. [4] XXXVII, 306; Jahrb. Min. 1869, 576. — (2) Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 237. — (3) „Die Porphyrgesteine Oesterreichs“. Wien 1869, 113.

Hiernach berechnet Tschermak die mineralische Zusammensetzung zu 42,7 pC. Augit, 27,2 Labradorit, 25,5 Magneteisen und 3,6 Spinell.

F. J. Wiik (1) analysirte den *Diabas* von Helsingfors, A und verwittert B, sowie den hypersthenartigen Gemengtheil eines als *Gabbro* bezeichneten Gesteins, das auch einen sehr eisenreichen Olivin führt, von SW Finnland, C :

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	X*)	HO	CaO, CO <sub>2</sub>	Sp. Gew.
A	49,31	19,26	—	15,51	6,30	8,14	0,35	1,13	—	—
B	33,86	7,56	22,75	—	13,36	—	—	9,17	13,09	2,915
C	50,18	—	—	18,35	11,31	19,49	—	—	—	2,71-3,24.

\*) Alkalien aus der Differenz bestimmt.

Neben Analysen, über welche schon in früheren Jahrgängen dieses Berichts referirt wurde, publicirt G. Tschermak (2) folgende neue Untersuchungen österreichischer Porphyrgesteine : 1. *Porphyrit* von Mihaleny, Ostkarpathen, Siebenbürgen. In einer blafs aschgrauen zurücktretenden Grundmasse liegen weisse Oligoklaslamellen und Hornblende, beide zersetzt, sowie Magneteisen und mitunter kleine Kalkspathkörner. Durch P. Seybel analysirt. 2. *Porphyrit* aus dem Althtal im Persányer Kalkgebirge, Siebenbürgen. Das Gestein, früher dem Felsitporphyr zugezählt, führt Oligoklaskryställchen, chlorophäitähnliche Körner und solche von Kalkspath in einer dichten hellgrauen oder blaßrothen Grundmasse. Spec. Gew. 2,630. Analyse von Barber. 3. *Felsitporphyr* aus dem Aranyosthale, O. von Borév, Siebenbürgen. In einer braunrothen bis röthlichgrauen Grundmasse von beinahe Quarzhärte liegen kleine Krystalle, Körnchen und Lamellen von Orthoklas und Oligoklas, mitunter Eisenglanz, häufiger Kalkspath in Körnern und kleinen Nestern. Spec. Gew. 2,650. Analyse von J. Geb-

Porphyrit,  
Felsitpor-  
phyr, Por-  
phyrtuff.

(1) Jahrb. Min. 1869, 355. — (2) „Die Porphyrgesteine Oesterreichs“. Wien 1869, 192, 214 u. 223.

hardt. 4. *Porphyrtuff* von demselben Fundort. Hellgrünes Gestein von ganz homogenem serpentinarartigem Aussehen mit seltenen Einschlüssen von Glimmer-, Oligoklas- und Quarzkryställchen. Spec. Gew. 2,225. Analyse von M. Reiner :

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	CO <sub>2</sub>	Summe
1.	61,62	18,50	1,01	2,37	4,45	2,03	5,37	3,53	1,30	0,62	100,80
2.	62,86	13,81	5,10	Spur	5,31	0,41	4,68	4,88	0,39	3,31	100,25
3.	72,98	12,18	6,03	—	0,94	1,01	0,98	6,73	—	—	100,85
4.	64,02	12,08	2,32	1,28	4,32	1,15	2,60	2,40	8,60	—	98,71

Einer schon früher reproducirten Analyse eines *Quarzporphyrs* vom Monte Bocche (1) sei deshalb wiederholt Erwähnung gethan, weil in einer neuen Publication derselben (2) das früher nur als Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bestimmte Fe als 2,76 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 1,66 FeO unterschieden ist.

*Pechsteine* J. W. Young (3) analysirte *Pechsteine* der Insel Arran, die oft durch kleinere Parteen oder große Krystalle von Feldspath porphyrartig werden. A. Corrugells shore, schwarzgrün mit nur wenig Krystallen. Eine verwitterte Varietät gab 11,69 pC. HO. B. Lamlash Road, 30' mächtiger Gang, porphyrartiger Structur. C. Moneadh-Mhor Glen, schwarzgrün. D. Graugrüne Varietät von demselben Fundorte, in Zersetzung begriffen :

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	KO	NaO <sup>*)</sup>	HO	Spec. Gew.
A.	72,55	12,08	1,50	0,50	4,32	3,64	5,41	2,336
B.	73,00	12,27	1,27	0,50	3,92	3,92	5,12	2,327
C.	71,94	12,31	1,31	0,80	4,27	4,00	5,37	2,343
D.	71,27	11,60	1,69	0,95	4,17	3,45	6,87	2,323

<sup>\*)</sup> Aus der Differenz bestimmt.

*Melaphyre.* Dem oben bereits citirten Werke Tschermak's (4) entnehmen wir ferner die Analyse einer Reihe böhmischer, süd-

(1) Jahresber. f. 1867, 1022. — (2) „Die Porphyrgesteine Oesterreichs“. Wien 1869, 109. — (3) Chem. News XIX, 181. — (4) „Die Porphyrgesteine Oesterreichs aus d. mittleren geolog. Epoche“. Wien 1869.

tyroler und siebenbürgischer *Melaphyre*. I. Böhmen, 1—3, ältere *Melaphyre*.  
 Melaphyre ohne Augit und Hornblende. 1. Benesow; dicht, halbglassig, grünlich-schwarz. Zu erkennen ist gestreifter Feldspath, Magneteisen und kleine grüne Körnchen eines steinmarkähnlichen Minerals. Spec. Gew. 2,720. Von J. Mikula analysirt. 2. Bistra; schwärzlichgrün, klein-krySTALLINISCH mit schwarzem Glimmer und einem chloritähnlichen Mineral. Die Hauptmasse von gestreiftem Feldspathe und Magneteisen gebildet. Spec. Gew. 2,722. Analyse von v. Strommer. 3. Kozinec bei Starkenbach; dunkelgrüne, krystallinische Grundmasse, in welcher gestreifter Feldspath, Magneteisen und Eisenchlorit zu erkennen ist. Analyse von Tschermak. 4—6, jüngere Melaphyre mit Augit, aber ohne Hornblende. 4. Stransko bei Liebstadt; grobkörnige Grundmasse, worin gestreifter Feldspath, Augit, Magneteisen und Apatit zu erkennen ist. Spec. Gew. 2,859. Analyse von G. v. Hayek. 5. Kleinkörnige Varietät von derselben mineralischen Zusammensetzung und demselben Fundorte. Spec. Gew. 2,842. Analyse von Mikula. 6. Zderetz; dicht, halbglassig, schwarz. Unter dem Mikroskop sind gestreifter Feldspath, Magneteisen und Olivin zu erkennen. Das Gestein bildet einen Gang im Rothliegenden und enthält umgewandelte Olivinkrystalle besonders schön. Spec. Gew. 2,773. Analyse von J. Merkel. II. Südtirol. 7. Mulatto; in einer dichten graugrünen Grundmasse liegen Oligoklaskrystalle, wenige Augite, Magneteisen und Eisenkies. Spec. Gew. 2,875. Analyse von F. E. Szameit. 8. Val Gordone, Seitenthal des Val Sacina; die feinkörnige bis dichte Grundmasse läßt unter dem Mikroskop gestreiften Feldspath, Orthoklas, Augit und Magneteisen erkennen. In ihr liegen Oligoklaskrystalle, kleine Augite und wenig Magneteisen. Spec. Gew. 2,795. Analyse von J. Wolff. III. Siebenbürgen. 9. Torocká; die dichte dunkelolivengrüne Grundmasse besteht aus Feldspath, Augit, Glimmer und Magneteisen. Sehr zahlreiche Einschlüsse von Augit geben dem Gestein

das Ansehen eines Augitporphyrs. Spec. Gew. 2,778. Analyse von S. K o n y a. 10. Kretsunesd bei Boiza; in der dichten pechsteinartigen Grundmasse liegen trikline Feldspathe, grösstentheils in eine amorphe Substanz metamorphosirt, Augit, Olivin- Pseudomorphosen und Grünerde. Analyse von J. K u d i e l k a. IV. Westkarpathen. 11. Peterklin; in einer dichten grünlichgrauen Grundmasse, von Feldspath und Magneteisen gebildet, liegen sehr kleine und sparsame Einschlüsse von triklinem Feldspathe, Diallag und Olivin. Analyse von E. S c h w a r z :

		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
I.	1.	52,75	17,26	4,40	5,34	7,01	4,88	1,60	3,56	3,23	100,03
	2.	51,00	18,04	6,20	2,37	9,26	3,99	1,05	1,99	4,17	98,84 <sup>1)</sup>
	3.	52,34	15,88	8,51	3,31	7,74	5,40	1,05	3,10	2,10	99,43
	4.	51,73	15,30	10,56	3,38	6,61	3,20	1,37	2,14	4,85	99,54 <sup>2)</sup>
	5.	53,18	18,43	6,46	3,46	6,85	4,55	2,56	3,05	1,98	100,52 <sup>3)</sup>
	6.	51,02	18,86	6,57	4,68	7,36	5,57	2,10	2,54	2,86	101,56
II.	7.	52,95	19,25	4,57	4,69	9,12	4,12	2,42	2,09	0,71	100,26 <sup>4)</sup>
	8.	52,48	19,50	5,40	3,27	7,33	3,02	3,97	3,04	3,15	101,16
III.	9.	53,14	17,82	8,69	1,98	7,26	4,58	1,18	1,51	3,36	99,52
	10.	56,56	22,26	6,08	—	7,13	2,48	nicht bestimmt			
IV.	11.	55,12	18,43	7,15	0,20	6,97	4,33	1,59	2,98	3,91	100,68

1) Incl. 0,77 CO<sub>2</sub> und Spar von Mn. — 2) Incl. 0,40 PO<sub>3</sub>. — 3) Spar von MnO. — 4) Incl. 4,24 CO<sub>2</sub>

Augitpor-  
phyre.

Demselben Werke entstammen folgende Analysen von *Augitporphyren*. 1. St. Christina im Grödnerthal, Südtirol. In der dunkelgraugrünen dichten Grundmasse sind sehr kleine gestreifte Feldspathe und grössere Augite eingeschlossen, sowie Kügelchen von Chlorophäit und Apatitnadeln. Epidot tritt mitunter in feinen Adern auf. Die Analyse rührt von O. P a w e l her. 2. Predazzo (Mulatto); dichte grünlichgraue Grundmasse mit verhältnissmässig grösseren Feldspathen aber kleineren Augiten. Spec. Gew. 2,798. Analysirt durch W. H o l e č e k. 3. Tekerö, Siebenbürgen, dichte grünlichschwarze Grundmasse ohne Feldspathe und mit nur kleinen Augiten. Das Gestein reich an Geoden. Die unvollendete Analyse wurde durch Gebhardt ausgeführt :



	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	PO <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub>	Summe
1.	48,44	14,54	11,08	0,76	9,72	6,89	4,07	0,08	3,85	0,47	0,20	100,10
2.	48,79	20,37	3,32	5,17	7,63	3,81	2,28	2,71	1,94	—	2,97	98,99
3.	53,99	20,25	4,92	—	9,89	2,20	nicht	bestimmt.				

K. von Hauer (1) analysirte *Andesite*, Richt hofen's <sup>Andesit.</sup> *graue Trachyte*. A. Von Ober-Fernezely bei Nagy-Banya auf secundärer Lagerstätte. Ausgeschieden ist der unter I. analysirte Anorthit. v. Hauer macht auf den Gegensatz zwischen der Säuremenge im Gestein und im ausgeschiedenen Feldspath aufmerksam. B. Von Taris Vrch bei Schemnitz. Ausgeschieden der Feldspath unter II. C. Von Dubrik, SO von Eperies mit dem Feldspathe III. D. Tarcsi Vrch bei Schemnitz mit zweierlei Feldspath, deren einer etwas verwittert (IV), der andere frisch ist (V). Kleine Körnchen sind nach Analogie mit F und G Quarz. E. Csonhashegy im Zempliner Comit. Der auffallend hohe Eisen-gehalt des eingeschlossenen Feldspaths VI. ist als Oxyd zu berechnen, um der Formel des Andesins zu entsprechen. F und G. Tokaj. Trotz des freien Quarzes, den das Gestein in Körnern von der Zusammensetzung VIII. aufweist, stellt v. Hauer es zu den Andesiten wegen der Säuremenge des Gesteins, die für Rhyolith zu niedrig ist.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	X *)	Summe	Spec. Gew.
A	57,48	17,61	7,81	7,22	2,41	2,50	3,35	2,18	100,56	2,604
B	60,26	18,11	6,74	5,00	0,88	2,79	3,49	3,90	101,17	2,498
C	62,18	17,19	6,41	4,43	1,68	1,45	5,37	2,58	101,29	2,523
D	62,45	16,65	6,21	4,88	2,02	2,53	4,25	1,95	100,94	—
E	62,83	15,44	8,67	5,00	1,05	1,47	4,88	3,03	102,37	—
F	62,67	14,94	6,95	5,07	0,71	3,80	5,18	2,00	101,32	—
G	63,05	14,18	6,71	5,40	1,12	3,49	5,65	2,04	101,64	—

\*) Glühverlust.

(1) Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 11, 50 u. 144.

Andesit.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	KO	NaO	X <sup>1)</sup>	Summe
I.	45,06	35,57	—	18,31	Spur	—	0,67	99,61 <sup>2)</sup>
II.	57,38	28,31	—	8,13	1,28	4,25	1,60	100,95
III.	55,61	28,64	—	7,00	1,55	5,59	3,24	101,63
IV.	53,01	29,88	—	9,85	2,71	5,02	1,31	101,78
V.	55,07	30,49	—	9,35	n. best.	n. best.	0,75	—
VI.	57,69	21,42	5,39	8,00	2,16	4,18	2,01	100,85
VII.	56,49	22,22	7,61 <sup>2)</sup>	8,00	2,21	4,32	0,72	101,57
VIII.	96,28	—	2,55 <sup>2)</sup>	0,20	—	—	—	99,03.

<sup>1)</sup> Glühverlust. — <sup>2)</sup> Eisenoxyd. — <sup>3)</sup> Spur von MgO.

Unter dem Namen *Fulguritandesit* beschreibt H. Abich (1) eine eigenthümliche Abänderung des feinkörnigen hornblendereichen Andesits, der den Gipfel des kleineren Ararats bildet. Zahllose Blitzschläge haben nämlich wurmförmige Aushöhlungen mit Verglasungen zurückgelassen und das sonst dichte Gestein in ein cavernöses verwandelt. Auch andere Punkte des armenischen Hochlandes zeigen derartige, schon von Humboldt u. A. beobachtete Einwirkungen von Blitzen.

Nephelin-  
dolerit.

F. Sandberger (2) wies bei einer mikroskopischen Untersuchung des *Nephelindolerits* vom Katzenbuckel neben Nephelin und Glimmer Augit, Apatit, Magnet Eisen, Sandidin, Titanit, Nosean, Pleonast, Magnetkies und Leucit (?) nach. H. Rosenbusch (3) liefert Analysen verschiedener Varietäten, die er als 1. basaltischer Nephelinit, 2. Nephelinitporphyr, 3. porphyrartiger Nephelinit und 4. doleritischer Nephelinit unterscheidet. Derselbe beschreibt Granat auf Klüften des zersetzten Gesteins :

	SiO <sub>2</sub>	PO <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO <sup>1)</sup>	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe	Spe. Gew.
1	45,038	0,118	11,354	13,916	4,890	0,185	7,864	4,618	2,932	7,862	1,518	100,295	3,096
2	48,284	0,177	20,715	6,244	3,584	0,220	2,879	2,316	4,425	11,002	1,496	101,262	2,760
3	44,805	0,446	11,111	9,817	5,825	0,123	9,545	4,884	3,672	6,748	2,959	99,935	2,843
4	42,299	0,653	12,630	15,476	5,075	0,115	8,419	5,235	2,726	5,187	3,593	101,408	2,974

<sup>1)</sup> Incl. Co und Ni.

(1) Wien. Acad. Ber. (erste Abth.) LX, 153; Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 401; Phil. Mag. [4] XXXVIII, 436. — (2) Jahrb. Min. 1869, 337. — (3) Aus einer Dissertation in Jahrb. Min. 1869, 485.

Der *Basalt* von Rofsdorf bei Darmstadt zeigt nach <sup>Basalt.</sup> zahlreichen, durch Th. Petersen und R. Senfter (1) ausgeführten Analysen eine mittlere Zusammensetzung von :

SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	PO <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub>	HO	Summe
40,53	1,80	14,89	1,02	11,07	0,16	14,62	8,02	1,95	2,87	1,32	0,17	1,44	99,86.

Außerdem Spuren von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, F, Cl, S, NiO, CoO, BaO.

Spec. Gew. 3,043. Der in Salzsäure unlösliche Rest betrug 27,40 pC. der Gesamtmenge und enthielt in 100 Theilen :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	CaO	MgO
45,80	8,50	8,48	Spur	24,85	12,42,

also thonerdehaltiger Augit.

Hiernach berechnet Petersen die näheren Bestandtheile des Gesteins auf :

Feldspath	Augit	Olivin	Titanmagneteisen	Apatit	Kohlens. Kalk
46,36	27,40	17,60	. 4,86	3,23	0,40,

wobei die procentische Zusammensetzung des Feldspaths nach A., die des Olivins nach B. angenommen wurde :

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO
A.	46,70	27,09	—	12,72	—	4,20	6,19	3,10
B.	35,57	—	38,18	—	26,25	—	—	—

Die von Sandberger ausgeführte mikroskopische Untersuchung ergab Augit, Chrysolith, einen triklinen Feldspath und Magneteisen als Gesteinsbestandtheile, während sich hexagonale Schnitte (Apatit) nicht nachweisen ließen.

Das gegenseitige Verhältniß zwischen Basalt, Anamesit und Dolerit deutet Petersen so, daß für ihn Anamesit und Dolerit nur zwei mehr oder weniger dichte Varietäten von chemischer Identität, Basalt dagegen ein chemisch verschiedenes Gestein ist.

In dem durch Auftreten des polaren Magnetismus ausgezeichneten *Basalt* von der *Dornburg*, Nassau, fand Kos-

(1) Jahrb. Min. 1869, 36; J. pr. Chem. CVI, 77.

m a n n (1) neben 1,62 pC. Wasser 3,215 Magneteisen und 1,95 FeO, TiO<sub>2</sub>, sowie 0,05 Cu, was 0,15 pC. Kupferkies entsprechen würde. In den den Basalt begleitenden Tuffen treten Hornblende und Augitkrystalle neben einander auf, sowie ein (?) Spinell (2). Der mikroskopische Schliff läßt solche Spinelle und Pleonaste erkennen.

An Untersuchungen des Basalts vom *Kammerbühl* und anderen Fundorten auf ihren Gehalt an Carbonaten knüpft F. Mohr (3) Schlußfolgerungen zur Stützung Seiner bekannten Ansichten über die Genesis des Basaltes, die in K o s m a n n (4) einen Gegner finden.

Basaltische  
Laven.

A. v o n L a s a u l x (5) bestimmte die specifischen Gewichte der *basaltischen Laven* des Puy Gravenoire, Auvergne, und fand, daß dieselben für die glasig erstarrten am niedrigsten, für die krystallinisch-steinig erstarrten am höchsten sind, während die glasig-krystallinisch erstarrten die Mitte halten. So ergab eine schaumige Schlacke ohne jede Spur krystallinischer Ausbildung 1,93, eine poröse Lava mit glasiger Grundmasse aber unter dem Mikroscope deutliche Krystallauscheidungen zeigend = 2,49, eine Bombe mit Augitkrystallen aber glasiger Grundmasse 2,73, eine vollkommen krystallinische Lava 2,79. Die Untersuchungen zeigen, daß die Differenzen zwischen den specifischen Gewichten basaltischer Laven und ächter Basalte nur unbedeutend sind. Zugleich giebt Er die Analyse der obigen Lava von 2,49 spec. Gew. :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
49,57	19,77	11,36	10,71	4,31	1,28	2,26	0,56		99,82.

Gegen Seine Schlußfolgerungen verwahrt sich Mohr (6), was eine Gegenäußerung v o n L a s a u l x (7) zur Folge hat.

(1) Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. in Bonn 1869, 79. — (2) Vgl. diesen Jahresber. S. 1202. — (3) Sitzungsber. d. niederrhein. Ges. in Bonn 1869, 150. — (4) Ebendas. S. 192. — (5) Pogg. Ann. CXXXVI, 509; Chem. News XIX, 287. — (6) Pogg. Ann. CXXXVIII, 330. — (7) Pogg. Ann. CXXXVIII, 640.

C. W. C. Fuchs (1) hat Seine Untersuchungen der *Vesuvlaven*.  
*Laven des Vesuvs* (2) fortgesetzt und theilt ferner folgende  
Analysen mit : I. Lava von 1737. Dichte schwärzlichgraue  
Grundmasse, durch ziemlich zahlreiche Augite porphyrartig.  
In der Grundmasse sind unter der Loupe kleine Leucite  
und braune Glimmerblättchen zu entdecken. Spec. Gew.  
2,822. — II. Lava von 1802. Schwärzlichgrau mit zahl-  
reichen weissen Punkten (Leucit); nur wenige Augitindi-  
viduen sind porphyrartig eingewachsen; das Gestein ist  
reich an Blasenräumen. Spec. Gew. 2,776. — III. Lava  
von 1804. Die feinkörnige Grundmasse läßt unter der Loupe  
Augit- und Leucitkörner entdecken; Augit ist ausserdem  
porphyrartig eingewachsen. Spec. Gew. 2,810. — IV. Lava  
von 1806. Sehr feinkörnig, sandig anzufühlen, durch un-  
regelmässige Augitstückchen porphyrartig; die Grundmasse  
bilden Leucit- und Augitkörnchen. Spec. Gew. 2,810. —  
V. Lava von 1809. Dunkel, hart, durch zahlreiche und  
grosse Augiteinsprenglinge porphyrartig. Die Augite zei-  
gen theils regelmässige Durchschnitte, theils sind sie Bruch-  
stücke grösserer Individuen. Glimmerblättchen sind klein  
und spärlich. Die Grundmasse läßt unter der Loupe zahl-  
reiche graue Leucitkörner erkennen. Spec. Gew. 2,783. —  
VI. Lava von 1810. Unter den neuen Vesuvlaven enthält  
diese die grössten und zahlreichsten Leucite, dagegen fast  
gar keine Augite. Die Leucite sind oft zertrümmert und  
zeigen Einschlüsse von Lavamasse oder Augit. Die  
schwarze Grundmasse ist sehr hart und löst sich unter  
der Loupe nicht in ein Mineralgemenge auf. Spec. Gew.  
2,792. — VII. Lava von 1813. Grundmasse sehr dicht,  
ohne Poren und Hohlräume, nur unter der Loupe sich als  
Mineralgemenge darstellend; kleine Augite rufen eine un-  
deutliche Porphyrstructur hervor. Spec. Gew. 2,785. —

(1) Jahrb. Min. 1869, 42 u. 169. — (2) Jahresber. f. 1866, 966;  
f. 1867, 1080.

Vesuvlaven. VIII. Lava von 1822. Dicht und steinartig mit nur wenigen kleinen Augiteinsprenglingen und ebenfalls seltenen Glimmerblättchen. Spec. Gew. 2,777. — IX. Lava von 1832. Dunkelgraue Grundmasse mit kleinen Leuciten und etwas braunschwarzem Glimmer, aber ohne Augiteinsprenglinge. Spec. Gew. 2,753. — X. Lava von 1839. Dunkelgrau; die seltenen stark glänzenden Leucitkörner sind innig mit der dichten Grundmasse verbunden. Die Augite ebenfalls wenig zahlreich und klein; noch spärlicher sind braune Glimmerblättchen und Olivin. Spec. Gew. 2,807. — XI. Lava von 1848. Die dichte, sehr dunkle Grundmasse enthält zahlreiche Leucite in der ohngefähren Grösse von 1 MM. Die Augite sind nicht sehr zahlreich. Spec. Gew. 2,746. — XII. Lava von 1855. Die Grundmasse ist schwarz, halbglasig bis feinkörnig und enthält zahlreiche Leucite eingesprengt. Augit ist in ausgeschiedenen Krystallen nicht vorhanden. Spec. Gew. 2,742 (1). — XIII. Lava von 1858. Die Grundmasse ist vollkommen glasartig und schillert in Regenbogenfarben. Augit ist nicht zu erkennen, dagegen etwas Olivin und zahlreiche Leucitkörner. Spec. Gew. 2,819 (2). — XIV. Asche von 1861. Unter der Loupe als verkleinerte Lavamasse von sehr dichter Beschaffenheit erkennbar. Beigemengt sind kleine Leucitkörner, nur selten Augitbruchstücke, deutlicher und häufiger Olivin. — XV. Lava von 1866. Dicht, steinartig, mit zahlreichen Leuciten, die oft mit Lavamasse imprägnirt sind. Unter der Loupe erkennbare Glimmerblättchen sind sehr zahlreich. Spec. Gew. 2,760. — XVI. Lava von 1867 bis 68. Grau, deutlich krystallinisch, fast sandartig, übersät mit kleinen glänzenden Punkten eines unbestimm-

(1) Auch von St. Claire-Deville analysirt. Fuchs führt die Resultate an. — (2) Dieselbe Lava wurde von Rammelsberg analysirt. Ausser den durch Fuchs zuerst oder wiederholt analysirten Laven existiren noch Analysen der Lava von 1811 durch Rammelsberg, der von 1834 durch Abich, die in der Fuchs'schen Arbeit citirt sind.

baren Minerals. Augiteinsprenglinge sind selten und klein. <sup>Vesuvlaven.</sup>

Spec. Gew. 2,791 (1) :

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	Summe
I.	48,28	19,89	6,94	4,58	9,58	4,72	4,57	1,69	100,25
II.	47,95	20,28	6,59	4,49	9,25	4,16	6,99	1,61	101,32
III.	46,90	20,65	6,12	4,89	9,30	4,28	5,23	3,40	100,77
IV.	48,29	21,44	6,03	4,92	8,45	3,46	4,33	3,70.	100,62
V.	47,65	19,68	6,14	4,83	8,97	3,90	6,40	2,74	100,31
VI.	46,78	20,73	6,02	5,44	9,69	4,46	4,64	2,57	100,33
VII.	47,98	20,19	5,97	4,75	8,94	3,58	6,49	1,77	99,67
VIII.	47,68	19,26	6,31	5,03	10,13	3,33	6,33	2,18	100,25
IX.	47,86	19,83	6,87	4,68	9,43	3,71	5,89	2,51	100,78
X.	48,17	20,11	6,35	4,46	10,01	3,98	6,26	1,87	101,21 <sup>1)</sup>
XI.	48,41	20,85	6,57	4,52	9,28	3,76	4,34	3,21	100,94
XII.	48,09	20,12	6,72	4,32	9,37	4,19	5,69	2,62	101,12
XIII.	48,12	19,97	7,01	4,99	10,15	4,11	4,49	2,19	101,03
XIV.	46,59	19,22	6,96	5,76	11,54	6,01	3,70	1,48	101,26
XV.	47,57	21,15	6,94	5,24	9,17	3,55	3,25	3,76	100,63
XVI.	46,94	21,35	7,27	4,96	9,69	3,78	5,57	1,62	101,19 <sup>2)</sup> .

1) 0,0012 Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. — 2) 0,003 MnO.

Die Hauptresultate der durch diese 16 Analysen abgeschlossenen umfangreichen Arbeit lassen sich in den Sätzen zusammenfassen : So complicirt die mineralogische Zusammensetzung der Laven ist (7 bis 8 Mineralien regelmässig, mitunter außerdem noch 4 bis 5), so wenig different ist die chemische Zusammensetzung. Die grossen Leucite und Augite und ein Theil der mikroskopischen zeigen Einwirkungen der glühenden Lava, die ihre Präexistenz vor dem Erguss wahrscheinlich machen. Eine bestimmte Reihenfolge in der Bildung der Mineralien ist nicht zu constatiren. Die meisten Laven zeigen ausser den mineralischen Bestandtheilen auch noch amorphe Glasmasse.

F. K r e u t z (2) untersuchte die Vesuvlaven von 1868 mikroskopisch. Die grüne glasige Grundmasse ist sehr

(1) Auch diese Lava wurde bereits, aber mit bedeutend abweichenden Resultaten von Silvestri analysirt. Vgl. Compt. rend. LXVI, 677 u. Jahresber. f. 1868, 1031. — (2) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LIX, 177.

zurücktretend gegen die Einschlüsse. In den Leuciten wies Er neben Augiten, Magneteisen, Beloniten und Nephelinen (?) auch Glasmassen mit krystallähnlichen Umrissen nach. Besonders macht Er auf das Fehlen von Glaseinschlüssen im Magneteisen aufmerksam. Neben Leucit, Augit, triklinem Feldspathe und Sanidin treten sehr dünne Rhomben und Rhomboïde auf, die man für Magnesiaglimmer zu halten versucht wäre, wenn die gemessenen Winkel nicht vielmehr auf Sanidin hinwiesen.

*Aetnalaven.*

O. Silvestri (1) analysirte die *Lava* des *Aetna's* von 1865, deren mittleres spec. Gew. = 2,771. Er fand neben Spuren von Ti, P, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und V :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
49,95	18,75	11,21	0,49	11,10	4,05	0,70	3,71	0,23	100,19.

Die weissen Ueberzüge der erkalteten Laven bestanden aus :

NaCl	KCl	NaO, CO <sub>2</sub>	NaO, SO <sub>2</sub>	HO
50,19	0,50	11,12	1,13	37,06
63,02	0,27	6,49	—	30,22
76,01	0,03	2,11	0,75	21,10.

Der Absatz einer sehr heissen Fumarole am Boden eines Kegels war zusammengesetzt aus 30 pC. Chlorkupfer, 56,5 pC. Kupferoxyd und 13,5 pC. Wasser; andere Fumarolen setzten Salmiak mit schwefels. Ammoniak, Eisenchlorid, Eisenglanz und Schwefel ab, wieder andere neben Salmiak und schwefels. Ammoniak auch kohlensaures.

*Kalkstein.*

Nach R. Hoffmann (2) ist bei Cheynov unweit Tábor in Böhmen ein großblättriger krystallinischer *Kalkstein* in Gneis eingelagert, der nach abwärts ganz allmählig in ein dichtes Gestein übergeht. Diese Aenderung ist zugleich eine chemische, indem das Gestein immer dolomitischer wird, wie folgende vier Analysen zeigen, für die das

(1) J. Roth'sche Bearbeitung des italienischen Originals in Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 221. — (2) J. pr. Chem. CVI, 361. In Analyse II. ist ein Druckfehler.



Material von I. und II. aus den oberen Lagen, III. aus <sup>Kalkstein</sup> den unteren, IV. aus den untersten stammt :

	CaO, CO <sub>2</sub>	MgO, CO <sub>2</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rückstand (Verlust)	Summe	Spec. Gew.
I.	98,001	0,101	—	0,132	0,263	1,503	100,00	2,711
II.	98,418	0,006	0,346	—	—	1,167	100,00	2,720
III.	60,861	30,511	1,591	—	—	5,845	100,00	2,853
IV.	57,809	39,186	0,628	—	—	2,377	100,00	2,861.

Aus diesem Verhalten schließt Hoffmann auf eine Dolomitisation durch aufsteigende Wässer mit Gehalt an MgO, 2 CO<sub>2</sub>.

Derselbe (1) analysirte den graulichweißen und schwarz geränderten *Kalkstein*, der bei Raspenau in Böhmen Eozoonriffe überlagert. Er fand :

CaO, CO <sub>2</sub>	MgO, CO <sub>2</sub>	Rückstand
93,093	4,708	2,332.

Die schwarzen Partieen enthielten 1,1 pC. C.

Ein *Zechsteinplattendolomit* aus dem Bohrloche der <sup>Dolomite</sup> Schönborner Quelle zu Kissingen enthält nach F. Sandberger (2) neben sehr vielem Bitumen, Eisenkies und thonigem Rückstand in der Lösung außer FeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> 60,20 pC. CaO, CO<sub>2</sub> und 17,22 pC. MgO, CO<sub>2</sub>.

F. Sandberger (3) publicirt in einer Arbeit, welche <sup>Löss</sup> ihrem Hauptinhalte nach die Bedingungen der Bildung des Lösses behandelt, vier *Lössanalysen*, von W. Wicke ausgeführt. Da der Abdruck des Originals sowohl im Text als in den Zahlen an Druckfehlern überreich ist, so giebt unser Referat die von Wicke gefundenen Zahlen nach brieflichen Mittheilungen desselben und legt *diese* Werthe der Berechnung zu Grunde. 1. *Löss* von der Kapelle

(1) J. pr. Chem. CVI, 361. — (2) Verhandlungen d. physic.-med. Ges. zu Würzburg [2] I, 159. — (3) Journ. f. Landwirthschaft [2] IV, 213; Jahrb. Min. 1870, 247. Den Druckfehlern des Originals fügt das Excerpt noch anderweitige Fehler durch Auslassung wichtiger Punkte bei, welche die Ansichten Sandberger's über die Bildung des Lösses vollständig entstellen.

Löss. am Spiess bei Ems, 2. aus dem Erbenheimer Thale bei Wiesbaden, 3. von Heidingsfeld bei Würzburg, 4. von Mauer im Elsenzthale (N. Baden), A. der in Salzsäure lösliche Theil, B. der unlösliche Theil, C. Bestandtheile unter Berechnung der Carbonate.

	SiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	PO <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	KO	NaO	Summe	X <sup>1)</sup>	Y <sup>2)</sup>
A.1.	4,15	5,74	0,15	1,90	3,90	7,80	1,55	0,58	—	25,77	—	—
2.	7,88	4,55	0,48	0,49	3,56	7,73	1,69	0,31	0,57	27,26	—	—
3.	3,04	12,96	0,14	1,06	3,07	13,98	2,22	0,31	0,12	36,90	—	—
4.	3,86	13,92	0,41	2,90	1,35	16,40	2,85	0,12	—	41,89	—	—
B.1.	60,13	—	—	6,67	2,48	0,60	0,65	1,42	—	71,95	0,80	98,52
2.	58,80	—	—	8,19	4,14	0,82	Spur	0,26	0,56	72,77	0,53	100,56
3.	51,47	—	—	6,71	1,50	0,80	Spur	0,90	0,79	62,17	0,72	99,79
4.	48,52	—	—	3,70	1,40	0,41	Spur	1,10	1,27	56,40	0,81	99,02
	CaO,	MgO,										
	CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	KO	NaO	PO <sub>5</sub>	X <sup>1)</sup>	Y <sup>2)</sup>
C.1.	13,05	—	64,28	6,38	8,57	1,09	2,20	2,00	—	0,15	0,80	98,52
2.	10,34	—	66,68	7,70	8,68	2,76	1,69	0,57	1,13	0,48	0,53	100,56
3.	24,96	3,78	54,51	4,57	7,77	0,80	0,42	1,21	0,91	0,14	0,72	99,79
4.	29,29	1,97	52,38	2,75	6,60	0,41	1,91	1,22	1,27	0,41	0,81	99,02

1) HO und organische Substanz. — 2) Gesamtsumme.

Von sonstigen, schon früher publicirten Lössanalysen zieht Sandberger nur drei zur Discussion heran, weil Er nur von diesen Fundorten (Siebengebirge, Bonn und Pitten in Oesterreich) auch von geologischer Seite her nachweisen kann, daß sie *ächt*en Löss betreffen. Die kalkigen Concretionen, sogenannten *Lösskindchen*, aus dem Löss des Heidenberges bei Wiesbaden, enthalten 55,22 CaO, CO<sub>2</sub>, 17,76 MgO, CO<sub>2</sub>, 4,95 Eisenoxydhydrat, 21,35 Quarzsand und Thon, Summe 99,28.

Gasexhalationen.

Fouqué und Gorceix (1) analysirten eine Reihe von *Gasen*, theils aus den *Lagonien Toscana's*, theils aus den *Apenninen*. Die ersten (1—4) zeichneten sich vor den letzteren durch hohe Temperatur (nahe 100°), sowie durch

(1) Compt. rend. LXIX, 946; Chem. News XX, 238.

den Gehalt an H aus. Wie ein Vergleich mit den 1856<sup>Gasexhalationen.</sup> von Sainte-Claire Deville und Leblanc angestellten Analysen beweist, haben sie sich in ihrer Zusammensetzung in diesem Zeitraum nicht geändert :

	HS	CO <sub>2</sub>	N	H	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
1. Larderello . . .	4,20	90,47	1,90	1,43	2,00
2. Castell nuovo . . .	3,76	92,63	1,08	0,90	1,63
3. Sasso . . . . .	5,43	88,33	1,55	2,01	2,55
4. Serrazzano . . . .	6,10	87,90	2,93	2,10	0,97
5. Barigazzo ' . . . .	—	1,58	1,81	—	96,61
6. Monte Creto . . . .	—	0,53	1,22	—	98,25
7. Bocca Suolo a) . . .	—	2,32	1,52	—	96,16
8. " " b) . . . . .	—	2,38	0,30	—	97,32
9. Veta . . . . .	—	1,51	2,14	—	96,35
10. San Venanzio . . . .	—	0,52	10,16	—	89,32
11. Sassuolo . . . . .	—	0,56	1,38	—	98,06
12. Salvarola . . . . .	—	0,79	3,63	—	95,58
13. Pietra mala, Vulcano	—	1,54	2,27	—	96,19
14. " " Vulcanello	—	1,75	0,77	—	97,48
15. " " Acqua buja	—	0,74	0,41	—	98,85
16. Bergullo . . . . .	—	0,48	0,59	—	98,93
17. Riolo . . . . .	—	1,01	1,64	—	97,35
18. Sassuno . . . . .	—	1,14	0,39	—	80,60
19. San Martino del Pedriolo	—	1,12	6,20	—	92,68
20. Poretta, Leone . . .	—	5,97	4,61	—	89,42
21. " Gasometer . . . .	—	2,52	1,57	—	95,91
22. " Bovi . . . . .	—	5,72	2,06	—	92,22
23. " Marte . . . . .	—	5,06	2,78	—	92,16
24. " Puzzola . . . . .	—	1,84	6,68	—	91,48
25. " Vecchia . . . . .	—	2,02	7,23	—	90,75
26. " Sasso cardo	—	2,05	3,13	—	94,82
27. Fosso di bagni . . .	—	0,61	8,04	—	91,35
28. Gaggio Montano . . .	—	1,23	2,01	—	96,76.

Nr. 18 enthält außerdem noch 17,87 C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>. Unter den Gasen 5—28 besitzen die von Porretta allein eine höhere Temperatur von 25 bis 40°. Häufig sind Quellen, heiße oder kalte, in beiden Fällen aber stets reich an NaCl, mit den Gasausströmungen eng verknüpft. Durch den Geruch schon zeigen sie mitunter Gehalt an Dämpfen flüssiger Kohlen-

Gasexhalationen

wasserstoffe, welche auch bisweilen den benachbarten Boden bis zur Bildung wahrer Petroleumquellen imprägniren. Demungeachtet glauben die Verf. nicht an das Auftreten reicher Erdölquellen, wegen des Fehlens höher werthiger Kohlenwasserstoffe, die nur bei Sassuno (Nr. 18) durch  $C_2H_2$  angedeutet sind. Ihrer Lage nach bilden die Orte zwei Linien parallel zu den Apenninen, von denen die erste höher gelegene als tiefsten Punkt Porretta (375 M.), als höchsten Barigazzo und Pietra mala (über 1000 M.), außerdem Bocca Suolo, Monte Creto, Gaggio Montano und Fosso di bagni enthält. Die übrigen Beobachtungsorte liegen in einer zweiten, um 30 Kilometer nördlicher und nur um wenig höher als die lombardische Ebene. Nur bei den letzteren tritt die Salsenbildung und zwar fast als Regel auf, während der felsige Boden der Orte erster Linie ein Heraufreißen schlammiger Theile nicht erlaubt.

O. Silvestri (1) fand in den Fumarolengasen, welche zweien der beim Ausbruch des Aetna 1865 entstandenen Krater entströmten :

N	O	CO <sub>2</sub>	HS
77,28	17,27	5,00	0,45
79,07	18,97	1,61	0,35.

Wasseruntersuchungen.  
Meerwasser.

A. Boué (2) stellt die Beobachtungen über gefärbtes Seewasser und dessen Phosphorescenz zusammen.

J. Hunter (3) untersuchte den Gehalt an Gasen im *Meerwasser des atlantischen Oceans* in verschiedenen Tiefen. Die Proben I. wurden am 23. Juli 1869 unter 47°39' Breite und 11°33' Länge aufgefangen. II. Am 27. Juli 1869 unter

(1) J. Roth'sche Bearbeitung d. italienischen Originals in Zeitschr. d. deutsch. geolog. Ges. XXI, 233. — (2) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LIX, 251. — (3) Chem. Soc. J. [2] VIII, 16; Ber. d. deutsch. chem. Ges. II, 720; fälschlich unter dem Namen Carpenter's; Chem. Centr. 1870, 404.

49°12' Breite, 12°52' Länge. III. Am 20. Juli unter 50°38' Breite <sup>Meerwasser.</sup> und 9°27' Länge. IV. Am 21. Juli unter 48°50' Breite und 10°57' Länge. V. Am 23. Juli ohne Angabe des Ortes. Bei I. und II. betrug das spec. Gew. des Wassers von der Meeresoberfläche 1,0275, bei III. 1,0267, bei IV. 1,0277.

A. Tiefe in Faden. B. Temperatur (Fahrenheit). C. Specifisches Gewicht. D. Sauerstoffgehalt in Grm. auf 250 CC. E. Gesamtmenge des Gases in 100 CC. auf 760 MM. und die ursprüngliche Temperatur der Wasserprobe reducirt. F. Bestandtheile in 100 Volumen Gas :

	A.	B.	C.	D.	E.	F.		
						CO <sub>2</sub>	N	O
I.	2090	36,4	1,0273	0,0016	2,80	35,92	43,54	20,54
	1750	36,8	1,0275	0,0012	—	34,10	45,20	20,70
	1500	37,2	1,0275	0,0017	2,87	31,76	48,04	20,20
	1250	37,7	1,0275	0,0015	2,90	32,00	47,74	20,26
	1000	37,8	1,0275	0,0010	2,60	30,10	49,20	20,70
	750	41,4	1,0273	0,0006	2,20	28,62	49,44	21,94
	500	47,8	1,0274	0,0010	2,80	28,10	49,70	22,20
	250	50,5	1,0274	0,0014	2,70	25,12	52,42	22,46
II.	862	39,8	1,0275	0,001	3,5	48,28	34,50	17,22
	800	42,0	1,0277	0,001	2,8	33,75	48,46	17,79
	750	42,5	1,0275	0,0012	2,8	31,92	49,32	18,76
	700	43,7	1,0275	0,0013	—	31,03	49,66	19,31
	650	44,4	1,0275	—	2,4	30,00	50,20	19,80
	600	45,5	1,0275	0,0005	2,4	28,34	51,52	20,14
	550	46,4	1,0275	0,0009	2,6	29,06	50,24	20,70
	500	47,4	1,0275	0,0014	2,2	27,26	—	—
	450	47,6	1,0275	0,0005	2,8	24,73	53,09	22,18
	400	48,5	1,0275	0,0014	2,5	—	—	—
	350	49,2	1,0273	0,0015	—	—	—	—
	300	49,6	1,0273	0,0018	—	—	—	—
	250	50,3	1,0273	0,0019	—	—	—	—
	200	50,5	1,0273	0,0017	—	—	—	—
	50	53,4	1,0273	0,0014	2,2	—	—	—
III.	74	49,5	1,0267	0,001	—	37,88	45,63	16,49
IV.	0	—	1,0277	0,0002	—	3,27	59,63	37,10
	725	44,2	1,0276	0,0024	2,2	24,85	57,02	18,13
V.	0	—	1,0276	0,0012	2,4	24,37	50,07	25,56.

Meerwasser.

Im Anschluß an diese Arbeit, welche so auffallend geringen Gehalt an Gasen im Meerwasser nachwies, untersuchte McLeod (1) *Themsewasser* (A) und *Meerwasser* (B), bei *Worthing* aufgefangen, das 21 Monate lang behufs Sättigung mit Gasen in Berührung mit atmosphärischer Luft gehalten worden war. Er fand in 100 Volumen :

	N	O	CO <sub>2</sub>	Summe
A	1,398	0,619	4,180	6,197
B	1,104	0,572	2,620	4,296.

Der angeblichen Beobachtung, Meerwasser aus der Tiefe entnommen verrathe durch Aufbrausen seinen Gasreichtum, wird bei der durch diese Arbeiten in der Chemical Society of London hervorgerufenen Debatte von allen Seiten widersprochen.

Wir schließen das Referat über eine spätere Arbeit J. Hunter's (2) an, die die Zusammensetzung des Meerwassers meist von denselben Orten und Tiefen, welche die Gasanalysen behandeln, zum Vorwurf hat.

I. und II. sind den oben gleich bezeichneten Orten entnommen, III. wurde unter 50°1' Breite und 12°26' Länge aufgefangen. A. Tiefe in Faden, B. Totalsumme der Salze in Grammen auf 1 Liter :

	A.	B.	Ca	Mg	SO <sub>2</sub>	Cl	Br
I.	2090	36,324	0,8084	1,5925	3,1002	19,1820	0,3114
	1750	36,478	0,5337	1,3030	2,8513	19,3547	0,4192
	1500	36,462	0,5385	1,4394	2,8038	19,5659	0,3081
	1250	36,399	0,5442	1,3695	2,8220	19,3905	0,4230
	1000	36,473	0,5675	1,2275	2,8971	19,4695	0,4302
II.	862	36,433	0,4149	1,2887	3,1906	19,3350	0,4165
	350	36,294	0,4285	1,3708	2,9307	19,2556	0,4525
	800	36,395	0,4560	1,3534	3,1123	19,1927	0,4814
	250	36,345	0,4885	1,3218	2,9436	19,1827	0,4218
	200	36,267	0,4196	1,3534	3,0100	19,1939	0,4605
	150	36,701	0,4800	1,3470	2,9619	19,3844	0,4093
	100	36,618	0,4116	1,2259	2,7384	19,6770	0,3749
III.	1270	36,607	0,4720	1,3788	3,0260	19,2391	0,4742

(1) Chem. Soc. J. [2] VIII, 36; Chem. Centr. 1870, 197. —

(2) Chem. Soc. J. [2] VIII, 144; Chem. Centr. 1870, 404.

Außerdem analysirte Er den *Schlamm* aus einer Tiefe von 2435 Faden unter 47°38' Breite und 12°8' Länge, also nahe dem Orte der mit I. bezeichneten Analysenreihen. Der ursprünglich graue, nach dem Trocknen weisse Schlamm zeigte unter dem Mikroscope viele kleine Schalen, meist aus Kalk, theilweise aus Kieselsäure gebildet. Die Salze, welche durch Verdunsten des Meerwassers beigemischt waren, wurden durch Auswaschen entfernt :

SiO <sub>2</sub>	CaO, CO <sub>2</sub>	MgO, CO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Summe
23,36	61,34	4,00	5,31	5,91	99,92.

H. Bader (1) giebt Nachricht über die *Bitterseen* des <sup>Bitterseen.</sup> Suezkanals und die mit ihnen in Verbindung stehende Salzablagerung.

F. Sandberger (2) discutirt die geologischen Verhältnisse der Quellen zu *Kissingen* auf Grund des Bohrregisters der Schönbornquelle und kommt zu dem Resultate, daß der Kohlensäuregehalt der Quelle der Einwirkung des sich zersetzenden Eisenkieses, wie ihn namentlich Dolomite, die Sandberger dem Plattendolomite des Zechsteins zu-rechnet, in größeren und kleineren Parteen massenhaft führen, seine Entstehung verdankt, während die Salz-führung auf tiefer liegende Thone, welche bis zu 3,21 pC. NaCl enthalten, zurückzuführen wäre.

Quell- und  
Flussswasser.  
Deutsche.  
Kissingen.

R. Fresenius (3) theilt Analysen des *Tönnisteiner* <sup>Tönnistein.  
Lamscheid.</sup> Heilbrunnens (A.) und des *Tönnisteiner* Stahlbrunnens (B.) im Brohlthale, sowie des *Lamscheider* Mineralbrunnens (C.) auf dem Hundrücken mit :

(1) Verh. d. geolog. Reichsanst. 1869, 287 u. 311; Jahrb. Min. 1870, 367. — (2) Verhandl. der physical.-medizinischen Gesellschaft zu Würzburg [2] I, 159; Jahrb. Min. 1870, 642; Quarterly Journ. of the Geol. Soc. of London XXV, 4. — (3) J. pr. Chem. CVI, 193 u. 206; Chem. News XX, 213.

T5anleestein.  
Lamacheld.

In 1000 Gewic

Schwefels. Kali

„ Natron

Chlorkalium

Chlornatrium

Jodnatrium

Bromnatrium

Salpeters. Natron

Phosphors. Thonerde Al

„ Natron 2 Na

Kohlens. Lithion

„ Natron

„ Ammoniak

„ Baryt

„ Strontian

„ Kalk

„ Magnesia

„ Eisenoxydul

„ Manganoxydul

Thonerde an  $\text{SiO}_2$  gebu

Kieselsäure

Summe der festen Best

Halbgebundene Kohlens

Freie Kohlensäure

Summe aller Bes

Außerdem fanden

calcium, bors. Natro

C. von organischen

der kohlens. Salze

Zahlen heraus :

Doppelt-kohlens. Lith

„ Natr

„ Amr

„ Bary

„ Stro

„ Kall

„ Mag

„ Eise

„ Man



C. 7

id :

Abge

5,1 1

0,2

7,6

ec. 1

10591

1027

1014

HO

1,75

mit

der

iebe

eng

van

r, 8

ein

Gr

3, 3

ima

Br

eim

02

2284

*Jen*

X

0,1

nd ch

m. 11

81

Dasselbe Wasser lieferte  
1869 = 1,700 Grm. Sauerstoff,  
denn die letzte Steigerung der  
Ruhe wegen Nichtberücksichtigung  
der Zeit der Analyse und

Alexisbad.

Th. Pusch (1) fand

Badequelle von *Alexis*

SiO <sub>2</sub>	FeCl	FeO, SO <sub>2</sub>	MnO, SO <sub>2</sub>	CaO, SO <sub>2</sub>
0,01950	0,10470	0,05629	0,02515	0,10

\*) Organische Substanz

Spec. Gew. 1,007

sauer, doch ist keine freie

Schlesien.

Den Einfluss der

Steinkohlengruben auf

den Flußwassers hat

mit Bretschneider

*rawka* untersucht. Die

die Wässer der nachbe-

auf, die die untenstehende

mehrere, früher fischreiche

der durch die Anordnung

folge :

I. Birawka vor An-

III. Grubenwasser der

Mundloch und vor de-

*rawka* vor Einfluss der

genden drei Gruben.

Leopoldgrube am Mund-

loch der Robertgrube

Robertgrube. VIII. u.

am Mundloch und vor

Wässer der beiden

(1) Arch. Pharm. [2] CXXXIX,  
chemischen Veränderungen 1  
Arch. Pharm. [2] CXXXIX,



Schleusen.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII
FeO <sup>1)</sup>	—	1,0203	0,1059	0,058	0,0895	—	0,2971	0,1267	0,1124	0,0981	0,098	0,3401	0,0623	0,0837	—	0,0252	0,0252
KCl	0,0158	—	—	—	—	0,079	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NaCl	0,1109	—	—	—	0,056	0,110	—	—	—	—	—	0,0877	0,046	0,067	0,067	0,047	0,052
K <sub>2</sub> O, SO <sub>3</sub>	0,0991	0,1	—	0,0540	0,101	0,155	0,057	0,097	0,099	0,059	0,0451	0,0520	0,025	0,072	0,072	0,050	0,081
Na <sub>2</sub> O, SO <sub>3</sub>	—	0,1	—	0,1888	0,050	—	0,211	0,229	0,266	0,137	0,1795	0,1214	0,063	0,071	0,071	0,135	0,215
CaO SO <sub>3</sub>	—	6,1	—	2,3030	0,859	0,510	1,542	5,967	5,908	2,008	1,9231	3,7400	3,684	2,288	2,288	1,462	1,764



Oester- reichisch- ungarische.	Chlornatrium	5,0
	Jodkalium	0,0
	Kohlens. Kali	0,7
	„ Natron	19,5
	„ Lithion	0,0
	„ Baryt	0,0
	„ Kalk	5,1
	„ Magnesia	4,6
	„ Eisenoxydul	0,1
	Schwefels. Kali	0,0
	„ Natron	—
	„ Kalk	—
	Salpeters. Kali	0,0
	Phosphors. Thonerde	0,0
	Kieselsäure	0,2
	Summe der festen Bestandtheile	35,6
	Halbgebundene CO <sub>2</sub>	13,0
	Freie CO <sub>2</sub>	23,2
	Summe aller Bestandtheile	71,9

Spec. Gew. : A. und B. 1,00411,  
 A. und B. 12°,1 bei 20°,25 Lufttemperatur. Wassermenge  
 Nebenquellen 450 Liter per Min

J. Barber (1) untersuchte  
*Watra* (A.) und *Pojana negri* (F)  
 die Jodquelle zu *Roy* (C.) bei F  
 enthalten in 10,000 Theilen :

(1) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.  
 CVII, 255 ; Chem. Centr. 1870, 164 ;  
 249 ; Chem. News XX, 214.

## Wasser

Kalium  
 Natrium  
 Calcium  
 Magnesium  
 Magnesium  
 Magnesium  
 Magnesium  
 lens. Kali  
 „ Natron  
 „ Kalk  
 „ Magnesia  
 „ Eisenoxydul  
 refels. Kali  
 elsäure  
 mische Substanzen  
 gebundene Kohlensäure  
 Kohlensäure  
 t außerdem noch  
 : Gew. A. = 1,0  
 eratur A. = 10°,  
 ertreibbares Gas  
 176,97, in beid  
 der Quelle C.  
 as und 13,27 St  
 F. Gintl (1) fi  
 folgendermaßen

um . . .  
 Natron . . .  
 Kali . . .  
 Kalk . . .  
 Magnesia . . .  
 Magnesia . . .  
 Thonerde u. Salpe  
 . . .  
 , Substanz u. Spure  
 MnO u. AmO . . .  
 r festen Bestandthei  
 re (frei) . . .  
 tur 6° bis 6°,25  
 ion. Acad. Ber. (zw

Oester-  
reichisch-  
ungarische.

E. Glasel (1) analysirte *Rajec-Töplitz* bei Sillein im Tre der Zusammenstellung der Result von von Than (2) angegebenen deren Temperatur = 26°,5 R., an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PO}_5$ , J und organischer Grammen :

Ca	Mg	Na	K	Al	C
0,1040	0,0395	0,0210	0,0111	0,0028	0,0482
Summe 0,5063, direct gefunden 0,5302 neben 0,15 Kohlensäure.					

\*) Glycerstoff der Carbonate, Sulfate und Silicate.

Französische.

A. Passy (3) publicirt die führten Analysen einer *Quelle* (A.) von *Etufs*, Haute Marne, Frankreich jurassischen Gesteinen, und setzt bildet, bis 30 M. mächtige Tuffe oberen horizontalen Laufe frei v eine Röhre gefasst kleidete sie harten Absatze aus, der deutli nen liefs. Dicht hinter dem einer sie in die Aube. Im Liter entha Spuren von Fe :

	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	$\frac{\text{KO} + \text{NaO}}{}$	Cl	$\text{SO}_3$
A.	0,002	0,127	0,002	0,008	0,004	0,031
B.	0,010	0,085	0,006	0,006	0,006	0,027

\*) Gebundenes Wasser und organische Substanzen. — \*) in

Außerdem enthielt der Liter an A. B. 0,13,  $\text{NO}_3$  bei A. 0,90, bei B.

An Gasen, auf 0° und 760 D

	$\text{CO}_2$	O
A.	24,9	4,6
B.	21,0	5,9

(1) Jahrb. d. geolog. Reichsanst. XIX, 1

(2) Vgl. Jahresber. f. 1865, 692. — (3) 1



O. Henry (1) untersuchte das Wasser der Quellen <sup>Französische.</sup> von Bagnoles, Département Orne, Frankreich. Die warme Quelle daselbst (Grande Source) hat eine Temperatur von 26 bis 27°, die Eisenquellen (Source des Dames und Source Dufay oder du Jardin), von denen die Quelle des Dames die schwächere ist, 12 bis 13°. Die warme Quelle enthält im Liter :

SO <sub>2</sub>	NaCl	NaO, SO <sub>2</sub>	3 CaO, PO <sub>5</sub>	Fe u. Mn	CaO, 2 CO <sub>2</sub> u. MgO, 2CO <sub>2</sub>	CaO, SiO <sub>2</sub> u. LiO, SiO <sub>2</sub>	X*)	Y**)	Summe
0,0019	0,0600	0,0020	0,0200	0,0005	0,0150	0,0030	0,0270	0,0015	0,1309.

\*) Kiesels. Kali und Thonerde. — \*\*) Quellsäuren, Spuren von As.

A. Andouard (2) untersuchte die Quelle von *Beau-préau*, Département Maine-et-Loire, Frankreich. Die Quelle giebt pro Minute circa 3 Liter Wasser von 18° bei einer Lufttemperatur von 21°, das an der Luft sofort Eisenflocken absetzt, freiwillig aber kein Gas entwickelt. Durch Auskochen verliert es pro Liter 51 CC., auf 13° und 764 Druck reducirt, die aus

64 pC. CO<sub>2</sub>, 28,5 pC. N und 7,5 pC. O

bestehen. Die festen Bestandtheile wurden zweimal, das zweitemal (B.) nach heftigen Regen bestimmt. Sie ergaben in 10,000 Grm. :

	FeO	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NaO	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	Cl	X*)	Y**)	Summe
A.	0,384	0,255	0,206	0,022	0,300	0,153	0,021	0,436	0,318	0,058	0,080	2,233
B.	0,346	0,240	0,147	0,010	0,305	0,123	0,020	0,395	0,291	0,060	0,065	2,002.

\*) Organische Stoffe. — \*\*) Verlust. Spuren von Mn und As.

Ein *Sediment* der Quelle enthält in 100 Theilen aufer Spuren von CO<sub>2</sub>, Mn und As :

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	X*)	Summe
50,245	2,283	1,800	0,491	41,110	4,567	99,996.

\*) Organische Substanzen.

(1) J. pharm. [4] IX, 461. — (2) J. pharm. [4] IX, 386.

## Englische.

Sh. Muspratt (1) theilt die Analyse einer dritten Quelle (2) von *Harrogate* mit, die der Royal-Sulphur-Spring. Seinen Originalzahlen (Grains auf die Gallone) unter I. fügen wir des besseren Vergleichs wegen unter II. die Umrechnung auf 10,000 Theile Wasser bei. Das alkalisch reagirende Wasser enthielt außerdem Li, Sr, J und Br in Spuren, sowie 11,80 Cubikzoll HS auf die Gallone (26,74 CC. in 10 Liter):

	CaO, CO <sub>2</sub>	MgO, CO <sub>2</sub>	BaO, CO <sub>2</sub>	NaCl	KCl	CaCl	MgCl	BaCl	NaS	Summe
I.	18,649	1,783	0,291	538,180	3,103	82,327	27,872	0,494	9,135	631,834
II.	2,664	0,255	0,042	76,883	0,443	4,618	3,982	0,071	1,305	90,262

## Afrikanische.

A. Houzeau (3) analysirte das Wasser des *Nils*, in achttägigen Pausen geschöpft: A. Schlamm und unlösliche Theile, B. lösliche Salze, C. Ammoniak, D. Salpetersäure. Die mit ? bezeichneten Daten sind wegen Verlusts der Etiquetten nicht ganz sicher:

Im Liter	Gramm :	A.	B.	C.	D.
4. Juli		0,025	0,200	0,0012	n. best.
21. „		0,200	n. best.	0,0012	„ „
28. „		0,450	0,260	n. best.	„ „
4. August ?		0,651	0,250	0,00034	„ „
11. „ ?		0,908	0,283	0,00024	0,00243
18. „ ?		0,912	0,200	0,00007	0,00279
25. „ ?		0,915	0,223	0,00010	0,00280
1. September ?		0,918	0,217	0,00010	0,00240
8. „ ?		1,083	0,217	0,00058	n. best.

Die procentische Zusammensetzung des lufttrockenen *Schlammes* ergab:

Wasser bei 110°	.	.	.	7,70	Thonerde	.	.	.	8,27
Thon und Sand	.	.	.	60,71	Kalksulfat	.	.	.	0,56
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO u. Phosphate in Spuren				14,70	Org. Substanzen u. Verlust				5,49
Kalk- und Eisencarbonat	.	.		0,57	Summe				100,00

An N waren 0,0504 pC. vorhanden.

(1) Chem. News XX, 26 u. 68. — (2) Jahresber. f. 1868, 1038. —  
(3) Compt. rend. LXVIII, 612; Chem. News XIX, 179.

# Wasseruntersuchungen.

C. Méhu (1) analysirte zwei Wässer von  
*ria* : I. *Santa Catalina* (Grm. im Liter zu 100)  
 . *Guadeloupe* (Gramm im Kilogramm) :

			NaO,	KO,	CaO,	MgO,
NaCl	KCl	CaCl	2 CO <sub>2</sub>	2 CO <sub>2</sub>	2 CO <sub>2</sub>	2 CO <sub>2</sub>
6,0921	0,1080	0,2833	—	—	0,1482	1,1654
0,11606	—	—	0,79673	0,01978	0,42251	0,26471

Die Temperatur betrug bei I. 26°,66, bei II.  
 bei 180° gewonnene Rückstand 8,47 Grm.  
 3311 Grm. bei II.

C. U. Shepard (2) analysirte das Wasser  
 des Brunnen von *Charleston*, Südcarolina  
 am Seite 1233 dieses Jahresberichts erwähnten  
 phosphaten entspringt. Die Quelle zeigt 30,7°  
 n spec. Gew. von 1,0015. A. ist der Gehalt  
 an fester Substanz, B. in 100 Theilen Wasser

	A.
Doppelt-kohlens. Natron . . . . .	52,749
Chlornatrium . . . . .	47,051
Doppelt-kohlens. Kalk . . . . .	0,0883
„ Magnesia . . . . .	0,01375
Kieselsäure . . . . .	0,00102
Kalk-, Eisen- u. Thonerdephosphat	0,0004
Organische Substanz . . . . .	0,0017
Freie Kohlensäure . . . . .	—
Summe . . . . .	99,90517
Schwefelsäure in Spuren.	

Die Reproduction einer Chandler'schen  
*lathorn*quelle unterlassen wir, weil das uns a.  
 che Excerpt (3) uncorrectirbare Druckfehler

(1) J. pharm. X, 265; Chem. News XX, 228. —  
 J. XLVII, 857. — (2) Aus Journ. of the Franklin Ins-  
 tute XX, 225.

Meteoriten.  
Allgemeines.

Zu Seinen „Meteoriten“  
Buchner (1) einen vierten I  
Ueber die *Explosionen* de  
von Steinen vorausgehen, put  
bermann und T. L. Phipps  
theils theoretische Betrachtung  
St. Meunier (3) veröff  
über *allgemeine Eigenschaften*  
*näheren Bestandtheile* des Metec  
nung zu beobachtenden Metho  
interpretirter Analysen. So z

	Fe	Ni	Co
I.	?	?	—
II.	85,0	14,0	Spur
III.	?	?	—
IV.	{ a. 91,9	7,0	Spur
	{ b. 92,0	7,5	—

I. Octibbehit, gesammte Masse  
beha-County (Mississippi). —  
eisen von Calle (Alpes marit)  
Angabe des untersuchten Me  
a. aus dem Meteoreisen von Cai

*Kohleneisen* unterscheidet  
dem Meteoreisen von Niakorna  
bellit, ärmer an C (1,50 pC.,  
Meteoreisen von Campbell-Cou

Dem *Troilit* giebt Er, in  
wöhnlichen Auffassung, die For  
zwei Analysen folgend :

	Fe	Ni	Cu
I.	59,01	0,14	Spur
II.	56,29	8,10	—

(1) Pogg. Ann. CXXXVI, 487 u.  
1004, 1026, 1873. — (3) Ann. chim.  
XIX, 5 u. 20.

## I. Aus dem Meteoreisen von Toluca, II. Charcas.

Allgemeines.

Für den *Schreibersit* schließt Er sich der Formel  $\text{Ni}_2\text{P}$  an und giebt folgende Analyse, deren Material dem Meteoreisen von Toluca stammt :

Fe	Ni	Co	Mg	P	Summe	Spec. Gew.
7,11	28,85	Spur	Spur	15,01	100,47	7,108.

In zwei *Graphiten* fand Er :

	C	Fe	Ni	Summe	Spec. Gew.
I.	97,8	2,4	Spur	99,7	1,715
II.	98,0	0,9	—	98,9	1,809.

Aus dem Meteoreisen von Caille, II. aus dem von ~~AFUMIL~~

Die *Rinde* des Meteoreisens von Toluca analysirte Er trennt und fand :

$\text{Fe}_2\text{O}_3$	FeO	NiO	CoO	Summe	Spec. Gew.
66,98	28,12	2,00	Spur	99,05	4,88,

nach sie aus einem nickelhaltigen *Magneteisen* bestehen rde.

Unter den *nichtmetallischen Körnern* unterscheidet Er che die dem Eisen, und solche, die dem Troilit beige- ngst sind. Beide Arten sind undeutlich krystallisirt, die teren aus dem Eisen von Tucson (Mexico) hatten ein ec. Gew. von 3,35 und enthielten  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{MgO}$ .

hält sie für Hyalosiderit. In den Körnern aus dem oilit des Eisens von Caille und Charcas konnte Er nur  $\text{O}_2$  nachweisen und ist nicht abgeneigt, sie für Quarz zu lten.

Hinsichtlich der *Gaseinschlüsse* steht er im Wider- ruch mit Graham's (1) Arbeiten, indem Er nur atmo- härische Luft nachweisen konnte. Der Letztere (2) icht jedoch darauf aufmerksam, daß, da Meunier sich e Quecksilberchloride zum Auflösen bedient, die metal- che Natur des Hydrogeniums eine Abscheidung von Hg

(1) Jahresber. f. 1867, 1045. — (2) Compt. rend. LXVIII, 111.

Allgemeines. *ohne* Entwicklung von H bedingen würde, der Versuch also auch bei Vorhandensein von H resultatlos bleiben muß.

Theilweise im engsten Anschlusse an die Publicationen Daubrée's (1) unterwirft Er die Veränderungen, welche die Meteoreisen durch Erhitzen, Einwirkung von Säuren, Alkalien und Salzen erleiden, einer eingehenden Betrachtung und kommt zu dem Schlusse, daß die Widmannstätten'schen Figuren nicht dem Schreibersit, sondern dem Taenit ihre Entstehung verdanken, da sie bei der Einwirkung von geschmolzenem Kali ebenso erscheinen, als bei der von Säuren, während der Schreibersit durch ersteres Reagens angegriffen wird. Als Classificationsprincip schlägt Er das Vorwalten einer oder mehrerer Nickeleisenverbindungen vor und giebt unter Beifügung von Beispielen das Schema :

I. Meteoreisen, ausschließlich oder vorwaltend aus nur einem Nickeleisen bestehend und zwar aus :

1. *Octibbehit*,  $\text{FeNi}_2$  : Octibbeha ;
2. *Taenit*,  $\text{Fe}_9\text{Ni}$  : Tazewell ;
3. *Kamacit*,  $\text{Fe}_{14}\text{Ni}$  : Nelson.

II. Mengungen zweier Nickeleisen und zwar aus :

4. *Taenit* und *Kamacit* : Caille ;
5. *Taenit* und *Plessit* : Jewel Hill ;
6. *Taenit* und *Campbellit* : Campbell County.

III. Mengungen dreier Nickeleisen und zwar :

7. *Taenit*, *Kamacit* und *Plessit* : Burlington.

Deutsche  
Meteoriten.  
Krähenberg.

O. Buchner (2), G. vom Rath (3), Ch. E. Weifs (4) und G. Neumayer (5) schildern den am 5. Mai 1869

(1) Jahresber. f. 1867, 1044. — (2) Pogg. Ann. CXXXVII, 176. — (3) Pogg. Ann. CXXXVII, 328 ; J. pr. Chem. CVIII, 163 ; Sitzungsber. d. niederrheinischen Ges. zu Bonn 1869, 89 ; Jahrb. Min. 1870, 231 ; Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 253. — (4) Pogg. Ann. CXXXVII, 617 ; Jahrb. Min. 1869, 727. — (5) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LX, 229 ; Verh. geolog. Reichsanst. 1869, 400.

gefallenen Meteoriten von *Krähenberg* bei Zweibrücken, vom Rath unter Beifügung der chemischen Analyse. Der Meteorit bildet ein abgeplattetes Sphäroid und läßt bis 8 MM. tiefe Furchen, die von dem excentrisch liegenden Scheitel nach dem Rande hin ausstrahlen, erkennen. Durchmesser circa 30 CM., bei 17 bis 18 CM. Höhe. Ein Stück, von dem etwa ein Zehntel schon losgetrennt, wog circa 16 Kilogr. In einer Grundmasse, die sich unter dem Mikroscope in kleine weiße Körner auflöst, liegen dunkle Kugeln und gelblich-weiße Körner, die letzteren wohl Olivin. Außer mehreren unbestimmbaren Mineralien lassen sich Magnetkies, Nickeleisen und (nach vom Rath) Chromeisen erkennen. Umgeben ist der Stein mit einer circa  $\frac{1}{2}$  MM. dicken Schmelzrinde. Spec. Gew. 3,4975 bei 18°, mit anhängender Schmelzrinde 3,449 bei 20°, der unmagnetischen Theile (Silicate, Schwefeleisen, Chromeisen) 3,446 bei 20°. An Nickeleisen enthält die Masse 3,5 pC., aus 84,7 Fe und 15,3 Ni bestehend; also ungefähr  $\text{Fe}_3\text{Ni}$  entsprechend. Der Magnetkies wurde einmal zu 5,52 pC., das anderemal zu 5,72 pC. bestimmt. Die Analyse A. enthält alle Theile nach Abzug des Nickeleisens, B. die Silicate:

	Chrom- eisen	Magnetkies		Silicate					
		S	Fe	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	MgO	CaO	FeO	MnO NaO
A.	0,94	2,25	3,47	48,29	0,68	25,82	2,01	21,08	Spur 1,
B.	—	—	—	46,87	0,67	27,18	2,15	22,56	— 1,

Die Abwesenheit von Cu und Zn wurde constatirt, Co und P blieb zweifelhaft. Die Silicate neben Olivin müssen säurereicher sein, vielleicht Enstatit und Shepardit. Der Kalk- und Thonerdegehalt kann keinem Anorthit oder Labrador entstammen, denn er gehört zum unlöslichen Theile der Silicate.

N. S. Maskelyne (1) untersuchte die beiden Mineralien, welche sich in den Hohlräumen des Meteoreisens,

(1) Lond. R. Soc. Proc. XVII, 370; Chem. News XLX, 183; Ber. d. deutsch. chem. Ges. II, 166 u. 199.

~~Breitenbach~~ von *Breitenbach* in Böhmen vorfindet  
enthält bei einem spec. Gew. von

SiO <sub>2</sub>	MgO
58,101	30,215

der Formel  $(\text{MgO}, \text{FeO})\text{SiO}_2$  entspricht.  
*Enstatit* wies die ausführliche Untersuchung hin, welche V. von L. an Fragmenten anstellte. Das Mineral mit den Achsenverhältnissen 1 : 1,1 : 1,1. Krystalle sind kurz säulenförmig  $\infty P_{\infty} \cdot \frac{1}{4} P_{\infty} \cdot OP$ , außerdem kommen noch Formen vor, die sich auf Pyramidenarten Domen und  $\infty P_{\infty}$  vertheilen, vielleicht außerdem auch nach c. Der Winkel  $\angle P_{\infty}OP$  wurde zu  $88^{\circ}16'$  gemessen, während  $\angle P_{\infty}OP$  zu  $87^{\circ}$  aufweist.

Im zweiten Mineral, etwa mit dem vorigen bildend, fand L. ein Mineral mit einem spec. Gew. von 3,21 bis 3,245. Er zögert, die beiden zu vereinigen, da das Mineral Prisma's von  $119^{\circ}$  spaltete und

A. Kennigott (2) beschreibt Meteorite von Knyahinya, der drei Mineralien, von denen das farblose Olivin, das graue, nur durch die Härte unterscheidet. Die beiden bilden in innige eckige Körner, die dem Steine eine charakteristische Structur geben. Das

(1) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) 1870, 815; Chem. Centr. 1870, 211. — (2) LIX, 873; Phil. Mag. [4] XXXVIII, 1869, 255; Jahrb. Min. 1869, 866; vgl. 1047.



sch und war in HCl unter Geruch nach Schwefel-  
erstoff und Abscheidung von Kieselgallerte theilweise  
n.

7. Pisani (1) analysirte einen Meteoriten, der bei <sup>Französische</sup>  
*ouze* unweit Napoléonville (Dép. Morbihan, Bretagne) <sup>Meteoriten.</sup>  
<sup>Kr. 1869.</sup>

2. Mai 1869 als konische Masse von circa 80 Kilo-  
en ist. Er fand :

Ni	S	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	NaO	Summe
1,55	2,15	82,95	8,19	11,70	28,68	1,89	1,41	100,77

r Spuren von Kupfer, Chromeisen und Kali.

Die 74,82 pC. Silicate zerfielen in :

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	NaO	Summe
che	10,06	1,03	7,72	14,86	0,47	0,47	34,60
alische	22,90	2,16	8,98	8,82	1,42	0,94	40,22.

erechnet hieraus die Zusammensetzung des Meteo-  
zu :

Nickeleisen	20,50
Magnetkies (als Fe <sub>3</sub> S <sub>4</sub> berechn.)	5,45
Zersetzliche Silicate	34,60
Unzersetzliche Silicate	40,22.

Gew. 3,747. Ueber die physikalischen Eigenschaften  
die näheren Umstände des Falls berichtet auch de  
ur (2).

3. vom Rath (3) untersuchte den am 10. Februar <sup>Italienische</sup>  
bei *Girgenti, Sicilien*, gefallenem Meteoriten, im ur- <sup>Meteoriten.</sup>  
<sup>Girgenti.</sup>

glichen Gewichte von 3 bis 4 Kilogramm. Außer die-  
Steine scheinen noch mehrere Steine gefallen zu sein.  
t umrindet und von einem Maschwerk von Schmelz-  
durchzogen, die mit der Rinde in Verbindung stehen.  
Bruch läßt Nickeleisen theils in Körnern, theils in  
n, Chromeisen und Magnetkies in Kügelchen erkennen.

Gew. 3,519 bei 18<sup>1</sup>/<sub>2</sub>°. Durch den Magneten sind  
pC. ausziehbar, der Rest besteht aus 8,3 pC. Nickel-

) Compt. rend. LXVIII, 1489; Chem. News XX, 12; Jahrb. Min.  
106. — (2) Compt. rend. LXVIII, 1888; Chem. News XIX,  
— (3) Pogg. Ann. CXXXVIII, 541.

eisen und 91,7 pC. sonstiger Substanzen, das Nickeleisen aus 87,3 Fe und 12,7 Ni. A. giebt die Zusammensetzung der Masse ohne Nickeleisen, B. die der Silicate auf 100 berechnet. Co konnte wegen der geringen Menge der verfügbaren Substanz nicht gesucht werden. Die Zusammensetzung nähert sich sehr der der Meteoriten von Krähenberg und Pultusk :

	X <sup>1)</sup>	S <sup>2)</sup>	Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	FeO	MnO	NaO <sup>3)</sup>
A.	1,20	2,24	3,43	43,41	1,57	26,84	1,85	17,96	Spur	1,50
B.	—	—	—	46,61	1,68	28,89	1,99	19,22	—	1,61.

1) Chromeisen. — 2) Die Formel FeS würde 2,92 pC. beanspruchen. — 3) Aus dem Verlust bestimmt.

Mailand.

K. Haushofer (1) rehabilitirt die als verdächtig aus der Zahl der Meteoriten gestrichene Eisenmasse (circa 300 Pfund) von der *Collina di Brianza* im Mailändischen durch seine Analyse :

Fe	Ni	P	Co	C	Spec. Gew.
91,1	7,7	0,3	0,2	Spur	7,596

Cr und S fehlten. In den eisenreichsten Partien stieg der Eisengehalt auf 95,2 pC. Geschliffene Flächen zeigten beim Anätzen die Widmannstätten'schen Figuren sehr deutlich.

Schwedische Meteoriten.

Hessle.

W. von Haidinger (2) berichtet über die näheren Vorgänge bei dem Fall von *Aerno* bei Hessle am Mälarsee (Schweden) am 1. Januar 1869, welcher viele Steine bis zu doppelter FaustgröÙe lieferte. G. vom Rath (3) bestimmte das spec. Gew. zu 3,659 bei 20°.

Russische Meteoriten.

Die meteorische Natur eines angeblich um 1866 gefallenen Steines von *Nertschinsk*, Ostsibirien, scheint noch zweifelhaft zu sein (4).

Afrikanische Meteoriten.

Einer zweiten Publication der Analyse des Meteoriten von *Setif* durch St. Meunier (5) sei deshalb Erwähnung gethan, weil sie die im Jahresbericht für 1868 (6) mit Recht bezweifelten Zahlen berichtigt und die unmittelbare

(1) J. pr. Chem. CVII, 328. — (2) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LIX, 224. — (3) Pogg. Ann. CXXXVII, 333; J. pr. Chem. CVIII, 168 — (4) Berg- u. hüttenm. Zeitung XXVIII, 210. — (5) Ann. chim. phys. [4] XVII, 5. — (6) Jahresber. f. 1868, 1046.

## Meteoriten.

nensetzung in Uebereinstimmung mit den  
alyse angiebt zu :

Zersetzbares Silicat	54,64
Unzersetzbares Silicat	28,80
Chrom Eisen	0,20
Troilit	8,04
Nickeleisen	8,82.

H. Church (1) analysirte einen am 20.  
von Griquastadt in Südafrika gefallenen  
efähren Gewicht von 980 Grm. Derselbe  
thbrann gefleckt, mit einer Rinde verseher  
isen, Troilit und Schreibersit wahrnehm  
,567 bis 3,678. Das Nickeleisen soll 94,  
enthalten, der Meteor selbst 29,72 N  
roilit, 1,59 Schreibersit, 61,53  $\text{SiO}_2$  un  
O und Verlust. Eine zweite Analyse l  
ilicate, die vorwaltend aus Olivin neben u  
Labradorit bestehen sollen. Die Analyse  
prücke und Dunkelheiten.

. von Haidinger (2) schildert die äuß  
des Falles im Dorfe Pulgora, NO vo  
lindien) am 16. März 1863. Derselbe lie  
wovon einer circa 620 Grm. wog. I  
ne Art Breccie dar : bis halbzöllige Stü  
n einer dunkleren Masse. Zugleich tret  
eche auf. Die Masse von *Goalpara* in A  
ten Datums, von der ein Stück circa 1  
acht den Eindruck eines grobkörnigen Oliv  
f dunkelgrauer Farbe. Zugleich berichtig  
Mittheilung über den Meteor von Grosed  
U. Shepard (3) beschreibt ein schon v  
rn, Macon county, Alabama, gefallenes M

*Chem. Soc. J.* (2) VII, 22; *J. pr. Chem.* CVI, 379. .  
r. (zweite Abth.) LIX, 224, 665. — (3) *Bull. Am. J*  
*em. News* XIX, 268.

Amerikani-  
sche Meteoriten.

Dasselbe, circa 3½ Kilo schwer, läßt unregelmäßige Concretionen von Erbsen- bis Nußgröfse erkennen, die theilweise stalaktitische Structur zeigen, als wenn das Meteor-eisen einer nochmaligen Schmelzung unterlegen wäre. Adern und Risse durchziehen das Mineral, bald die Concretionen begrenzend, bald auch mitten durch sie hindurch setzend. Angeätzt lassen sich namentlich unter dem Mikroscope netzartige Zeichnungen (von Schreibersit herrührend) und eine feine Streifung, durch Rhabdit verursacht, erkennen. In HCl ohne Entwicklung von HS löslich; im Rückstand bleiben wenige glänzende schwarze Flimmer und Nadeln. Spec. Gew. 7,0 bis 7,17 :

Fe	Ni	P	X *)	Cr	Mg	Ca	Si(?)	Summe
94,580	3,015	0,129	0,523		1,753			100,00.

\*) Unlöslicher Rückstand

Ein ebenfalls schon vor längerer Zeit gefallenes Meteor-eisen trug in der Sammlung, in der es aufgefunden wurde, die Etiquette *SO-Missouri* und wog gegen 300 Grm. Es war sehr reich an Schreibersit, der bei längerem Aetzen in dickeren Platten heraustritt, wie Glimmer in grobkörnigen Graniten. Spec. Gew. 7,015 bis 7,112. Aufser Spuren von Cr, Co, Mg und P enthält es 92,096 Fe, 2,604 Ni, 5,000 Schreibersit. Es hinterläßt einen Rückstand von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> und C. Cl, Cu und Sn konnten nicht nachgewiesen werden.

Das Meteoreisen von *Losttown*, Cherokee Co., Georgia, enthielt aufser Spuren von Cr, Co, Sn (?) und Mg 95,759 Fe, 3,660 Ni und 0,580 unlöslichen Rückstand (Schreibersit und Rhabdit).

G. J. Brush analysirte in Gemeinschaft mit W. G. Mixer (1) den Meteorstein, der am 5. Dec. 1868 bei *Francfort*, Franklin Co., Alabama, fiel und als er in Ihre Hände kam 615 Grm. wog, auch ursprünglich nicht viel

(1) Sill. Am. J. [2] XLVIII, 240; Chem. News XX, 213.

en haben kann,  
verletzt war. Die  
Cruste umgeben  
ke auf einer gr  
structur. Von M  
ches Mineral (viel  
tonit), ein Feldspath, Chromei  
Salzsäure zersetzte nur circa  
fehlte gänzlich, Nickeleisen  
den. Spec. Gew. 3,26 bis 3,4  

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
51,88	8,06	18,70	0,42	17,58

 Der Chromgehalt entspricht 0  
0,63 Troilit.

L. Smith (1) analysirte  
Washington County, Wisconsin  
ungefähren Gesamtgewicht  
und fand :

Fe	Ni	Co	P	Cu
91,08	7,30	0,58	0,14	Spur

Neben den Widmannstätten'schen  
Probe noch andere dunkle  
starker Streifung, die Er auf  
sich senkrecht zur Abkühlung  
zu können glaubt und nach  
Lopham'sche Figuren nennt.

Silliman und Kings  
über die Erscheinung eines g  
Connecticut, am 14. Decemb  
fallen vieler Steine zweifellos  
Massen, die an 7 bis 8 Stellen  
den wurden, belaufen sich

(1) Sill. Am. J. [2] XLVII,  
Chem. News XIX, 178. — (2) Sill.

Kilogramm., sind aber meist  
Die Proben lassen eine starke  
am Stahl Feuer giebt, erl  
Gew. um 3,6. In der im All  
gen sich schwarze oder gr  
feleisen und Nickeleisen in  
 $\frac{1}{2}$  Zoll.

Mexico. J. L. Smith (1) analysirte  
Gesammtgewicht von circa  
von Santa Rosa, Mexico,  
die vermuthlich im Herbst  
ein reines Eisen ohne alle  
zen, vom spec. Gew. 7,692

Fe	Ni
93,95	6,6

Die Nickelmenge hält Smith  
Trennung vom Eisen für  
C. Rammelsberg  
Meteoreisen und fand :

Meteoreisen von Misteca alt  
" " Yanhuitlan

St. Meunier (3) benutzte  
nungsmethoden die nähere  
von Xiquipilco, Mexico,  
Graphit, 4,482 Troilit u  
100,191.

Australischer  
Meteorit.

K. Haushofer (4)  
Mineral, das H. Neumeier  
hatte, wo der Meteorit vor

(1) Sill. Am. J. [2] XLVI  
Jahresber. f. 1866, 1007; f. 1  
geolog. Ges. XXI, 88; vgl. Jahrb.  
phys. [4] XVII, 19; Chem. New  
1181. — (4) J. pr. Chem. CVII

### Meteoriten.

Es enthielt bei einer Härte = 6 und einem  
von 3,744 :

Unlösliche Silicate	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	PO <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	H <sub>2</sub> O
	4,1	2,8	1,5	1,8	71,1	3,1	18

Durch den Ni-gehalt hält Er den meteorischen  
für erwiesen und den Körper für das Resultat  
träglichen Oxydation. Er macht darauf aufme-  
manche Braun- oder Rotheisensteinpartieen in &  
mentformationen gleichen Processen ihre Entst-  
danken könnten, was sich aus dem Auffinden ei-  
Nickelgehaltes constatiren liesse.



## Berichti

---

- S. 246 Artikel : Dinitrokohlenstoff  
Dinitrochlorkohlenstoff.  
S. 268 Zeile 17 von oben statt Silber  
oxyd sich durch diese S
-



## Auto

(F. A.), Eigenschaften explor 129.

1 (H.), Fulgurandesit 1268.

1, Mineralsystem 1181.

.), Nachweis von Kupfer 89

er (A. de), Dinitronaphtalin

an (W.), Nitrotoluylsäure

luylsäure 578.

t, Photographie (Albertot

1.

ndrowicz, Analysen rhon  
her Carbonate 1245.

ise (P.), Reagens auf Jod &

ise (P.) und Köchlin

apurin 1161.

• vgl. Geymet.

(A.), ökonomische Bedeutung

sphatkugeln 1084; Phospha

onen in Kreideschichten in

1-Podolien 1234.

ida (J. Ch. d'), Capillarwi

bei Gasentbindungen 37;

Zinkamalgams gegen Säuren

org (J.) vgl. Hübner (H.).

rgniat, Leuchten Geifs

r Röhren durch Reiben 169.

at, Einfluß der Temperatur

Abweichungen vom Mario

n Gesetz 68.

o (D.) vgl. Paterno (E.).

ry und Descamps, Zi

drückbarkeit von Flüssigkeit

ry vgl. Jamin.

rson (Th.), Dipyridin 708;

ns 787.

ran-Köchlin (A. J. d'),

nachung von Eidottern 1101

- Baker (W.), Silbergehalt des braunlichen Bleiweißes 1057.
- Balard (A. J.), Ermittlung des Alters von Schriftzügen 838.
- Bald und Mactear, Stafsfurter Salzvorkommen 1247.
- Balling (C.), Titrirung von Eisenoxyd 192.
- Baltzer (A.), Dicyannaphtalin 482.
- Bang und Monestier, Reinigung der Woll- und Seidegewebe von Pflanzensfasern 1147.
- Barber (J.), Analyse eines Porphyrits 1268; Quellen von Dorna Watra, Pojana negri, Roy 1288.
- Barbot de Marny (N.), Phosphatconcretionen aus Kreideschichten in Podolien 1284.
- Barford (E.), ameisens. Bleisalze 515; Trennung der Ameisensäure von ihren Homologen 938.
- Barré, fette Säuren im Holzsaig 515.
- Barreswil, Aechtgrau färben (nach Bretonnière und Comp.) 1156.
- Barrow (J.), Galläpfel 796.
- Barry (T. D.), Verwerthung städtischer Düngstoffe 1086.
- Barth (G.), Analyse eines peruanischen Wismuths 284.
- Barth (L.), Paraoxybenzoesäure aus Phloretinsäure 581; Const. des Tyrosins 712.
- Barthe, Maispindeln als Viehfutter 1099.
- Basset (H.), Chlorkohlenstoff 339; Acetylenquecksilberverbindung 384.
- Bastelaer (A. D. van), Erkennung von Verfälschungen des Reismehls 950.
- Baudin, Aräometer nach Beaumé 44.
- Baudrimont (E.), Nachweis von Chloroform 929; Brucin 944; Befreiung des Bromkaliums von Jod 1035.
- Bauer (A.), Gasbrenner, Verbrennungs-Ofen 990.
- Bauer (K. L.), Prüfung der Gewichtsätze 987.
- Bauer (M.), Glimmer (Körnerprobe) 1217.
- Bauerman (H.) und Le Neve Foster (C.), Cölestin im Nummulitenkalk Egyptens 1289.
- Baumbauer (E. H. v.), Analyse von Milch 809, 972; Buttergewinnung 1101; ostindisches Petroleum 1129.

Bau  
wa  
Bay  
Na  
loq  
Bea  
foe  
Béc  
all  
de  
11  
Béc  
fib  
Bec  
Bec  
Se  
ve  
ph  
pe  
Bec  
ku  
gu  
Ki  
Bec  
17  
Beh  
Beil  
Ni  
40  
41  
55  
68  
Bek  
Bell  
Ac  
Bell  
He  
Bell  
Kr  
Bell  
Ben  
Berj  
10  
Berj  
ble  
Berj  
49  
Bert  
94  
Bert  
ge  
un  
su  
die  
un  
Kü

- 18; thermochemische Untersuchungen 181; Immediatanalyse der Kohlenstoffarten 240; Oxydation der Kohlenwasserstoffe 301; Kohlenoxychlorid und Kohlenwasserstoffe 302; Reduktion der Kohlenwasserstoffe 329; Sulfosäuren der Kohlenwasserstoffe 336; Acetylen und Brom 334; Essigsäure und Glycolsäure aus Acetylen 336; Toluol 398; Phenol aus Acetylen-sulfosäure 429; Reaction auf Toluidin 933.
- Orthelot und Jungfleisch, Theilung der Körper zwischen zwei Lösungsmitteln 45; Chlorüre des Acetylen 385.
- Orthelot und Longuinine, Wärmewirkungen bei doppelten Umsetzungen 126.
- Orthelot und Richard (F.), Spectrum des Acetylen 182.
- Orthelot und Saint Martin (L. de), Zustand der Salze in ihren Lösungen 49.
- Ortin, abgeändertes Voltameter 153; electromagnetische Rotation von Flüssigkeiten 159.
- Ortsch, basisches Bleicarbonat aus Gasleitungsrohren 1056.
- Ossmer (H.), Eisen- und Stahlgewinnung 1012.
- Ottendorf (A.), Nachweis von Arsen 114.
- Oyer (A.), Absorptionsvermögen der Bodenarten 1084; Entwicklung der Erbsen 1092.
- Oeber (P.) und Fittig (R.), Orthoxylol 416; Phenylangelicasäure 583.
- Oedermann (R.), Absorptionsvermögen der Bodenarten 1084.
- Oeler (L.), chroma. Zinkoxydammoniak 276.
- Oernbaum (K.), Einw. der schwefligen Säure auf Platinchlorid 293; Zers. des Silberacetats durch Jod 303.
- Oernbaum (K.) vgl. Schmeltzer (M.).
- Oeschel (C.), Feuerbeständigkeit der Thone 1076.
- Oelacher (A.), Nachweis von Alkohol in Chloroform 930.
- Olair, Photographie (Kohle- und Pigmentbilder) 1177.
- Olake (J. M.), Hortonolit 1208.
- Olaseria (P.), Molekulargeschwindigkeit bei unvollkommenen Gasen 74.
- Bleekrode (L.), Einfluß der Wärme auf die electromotorische Kraft 145.
- Bloch, Anilingran 1163.
- Blomstrand (C. W.), gepaarte Verbindungen der anorganischen Chemie 19.
- Bloxam (Th.), Electrolyse der Nitate 151; Einw. von Natrium auf Salpetersäure 152.
- Blum (R.), Topaskrystall 1229; krySTALLISIRTER Sandstein 1244; Epidot nach Granat 1262.
- Blumer-Zweifel, Anilinblau 1167.
- Blyth vgl. Dorsett.
- Bobierre (A.), Gelatine aus Knochen 1029; Analyse marseiller Seife 1042.
- Bobierre und Herbelin, Nachweis von Jod neben Brom 856; Befreiung des Bromkaliums von Jod 1035.
- Böttger (R.), Gehalt des Kalisalpeters an salpetriger Säure 843; Reagenspapier für Ammoniak 843; Nachweis von unterschwefliger Säure 851; Reaction auf Chlorsäure 855; Magnesium als Reduktionsmittel für Metallsalze 919; Nachweis von Blausäure 926; Nachweis von Getreidemehl in Stärkemehl 950; Prüfung von Roggenmehl auf Mutterkorn 951; Versilberung von Gußeisen 1020; Zündung durch den Inductionsfunk 1065; farbige Kette 1078; Glanzlack für Leder- und Gummischuhe 1152; Entfernung von Flecken aus Geweben 1153; Copirtinte 1171.
- Bogomoloff (B.) vgl. Koschlakoff.
- Bolas (Th.) und Francis (E. E. H.), Oxyannabin 789.
- Bolley (P.), Best. von Indigo 959; künstliches Alizarin 1161.
- Bolley (P.), Kind und Rebmann, Jama-may-Seide 1146.
- Bolley (P.), Pestalossi (C.) und Kundt (A.), Dynamit 1066.
- Bolton (H. C.), Anwendung der Uransalze in der Photographie 1177.
- Bontemps (G.), Farbenänderung des Glases im Sonnenlicht 1076.
- Borgmann (E.), Trichlortoluchinon 1154.
- Bosicky (E.), Gemenge von Kupferkies und Kupferglanz 1194; Zinnober 1194; Quarzkügelchen von Swosso-wice 1199; oolithisches Eisenerz von Chrutenio 1222; Zepharowichit 1235; Picit 1235; Ankerit 1245; Eisen-

- spathpseudomorphosen, Kupferglanz nach Kupferkies 1251; Perimorphose asphaltähnlicher Substanz nach Calcit 1252; Paragenesis (silurische Eisensteinlager Böhmens) 1253.  
 Borodin (A.), Brom und organische Silbersalze 304; Valeral 506.  
 Bosscha (J. jr.), Ausdehnung des Quecksilbers und Vergleichung des Luft- und Quecksilberthermometers 82, 83.  
 Both (E.), Erdöl aus der Kirgisensteppe 1129.  
 Bouchardat (G.), Chlorkohlenoxyd und Ammoniak 642; Harnstoffbestimmung 975.  
 Boué (A.), Farbe und Phosphorescenz des Seewassers 167, 1278.  
 Bouilhet (H.), Weingeistlampe 991; galvanisch niedergeschlagenes Eisen 1022.  
 Bouis, Darst. der Fettsäuren aus Fetten 1143.  
 Bourgoin (E.), durch den electrischen Strom zersetzte Moleculgruppen 151; Electrolyse der organischen Alkaloide 152.  
 Boussingault (J.), Einfluß des Lichts auf die Zersetzung der Kohlensäure durch Pflanzen 799; Smaragd 1215.  
 Bowditch (E. W.), Oxydation von Zinnober mittelst Salpetersäure und chlors. Kali's 837.  
 Braby (F.), Ammoniakdarst. aus Gaswasser 1027.  
 Brandan (M.), chlorige Säure 217; Darst. von chlors. Baryt 254.  
 Brescius (E.), Verh. des Eisenoxyds zu Schwefelwasserstoff 266.  
 Bretschneider vgl. Polek (Th.).  
 Brezina (A.), Krystallographie des Schwefels 1185; Simonyitkrystalle 1241; krystallisirter Sandstein 1244.  
 Brison, Darst. von Phosphor 1033.  
 Brodie (B. C.), Atomtheorie 8.  
 Brönner (J.) und Gutzkow (H.), Alizarinfabrikation 1160.  
 Brönner (R.), Diphenyl 426.  
 Brogniaux vgl. Truol.  
 Browning (J.), Versilberung von Glas 1084.  
 Brücke (E.), Verh. der Eiweißkörper im Organismus 810.  
 Brüggén (N. van der), Milchsäureanhydrid 534.  
 Brugère, pikrinsäurehaltiges Pulver 1063.  
 Brunner (L.), Destillation von Di- und Tribenzylamin 669.  
 Brush (G. J.), Hortonolit 1207; Durangit 1236.  
 Brush (G. J.), und Mixter (W. G.), Meteorit von Francfort (Franklin Co. Alabama) 1302.  
 Buchanan (J.) und Glaser (C.), Phenylpropionsäure 581.  
 Buchner (O.), Meteoriten in Sammlungen 1294; Meteorit von Krähenberg 1296.  
 Budd (J. P.), Eisengewinnung 1007.  
 Budde (E.), spec. Wärme der Gase 88.  
 Büscher (E.), bors. Zinkoxyd und bors. Zinkoxydammoniak 275.  
 Buff (H. L.), Affinität 23; Entschwefelung von Sulfoharnstoffen 641.  
 Bunge (N.), Brom und organische Silbersalze 303; Stickstoffoxyde und Terpene 500; Succinimidsilber und Jod 604.  
 Bunsen (R.), Aschenanalyse 833.  
 Bunte (H.), salpeters. Harnstoff und Alkohol 644.  
 Burgels (H.) vgl. Watt (Ch.).  
 Burr (E. C.), Aethylendiphenol 437.  
 Butcher, Meteorit von Cohahuila 1304.  
 Butler (P. J.) vgl. Sorby (H. C.).  
 Butlerow (A.), Methylenchlorid 342; Isobutylalkohol 364.  
 Byasson (H.), Harnanalyse 977.  
 Caigniet, Nachweis von Brom im Urin 855.  
 Cailletet (L.), Einfluß des Drucks auf chemische Vorgänge 25, 28.  
 Calvert (F. C.), Darst. von Stickstoff 227; Phosphate in Samen 800.  
 Cameron (Ch. A.), Schweinemilch 810.  
 Carius (L.), Dichlordibromaceton 379; Const. des Benzols 386; Phenakonsäure 548.  
 Carnap (v.), Bildung des Spiegeleisens 100.  
 Caro (H.) vgl. Engelhorn (F.).  
 Carré (F.), Ermittlung des Alters von Schriftzügen 838.  
 Carstanjen (E.), Einw. von Chromsäurechlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe 337.

- Castelhas (J.), Darst. von Pikrinsäure 1063, 1064.
- Caventon (E.) und Willm (E.), Cinchonin und übermangans. Kali 719.
- Cazin (A.), Ausdehnung der Gase 78.
- Čech (C. O.), Aufbewahrung von Petroleum 1180.
- Čech (C. O.) und Schneider (L.), Glimmerbronze (Brocate) 1171.
- Chabrier, Gehalt des Regenwassers und einer salpeterhaltigen Erde an salpetriger Säure 229; Best. von salpetriger Säure 842.
- Champion (P.), Darst. des chinesischen Grüns und der Tusche 1169.
- Chancel (G.), normaler Propylalkohol 858; Propionaldehyd 506.
- Chandler (W. H.), Reinigung eisenhaltigen Zinks 1001; Hathornquelle (Amerika) 1293.
- Chapman (E. T.) Atomicität des Natriums 14, vgl. auch Wanklyn (J. A.).
- Chapman (E. T.), und Smith (M. H.), Einw. von Chlor und Brom auf fette Säuren 304; Wasserentziehung organischer Stoffe 305; salpeters. Aetherarten 350; normaler Propylalkohol 359; Gährungsbutylalkohol 362; Amylalkohol 367; Amylbromid 367.
- Charples (J. P.), Cäsiumzinnchlorid 282.
- Chesshire (J. A.), Best. der Phosphorsäure 866, 868.
- Chevalet, Verwerthung der städtischen Düngstoffe 1086.
- Chevallier (A.), Reinigen der Brennöle 1189.
- Chevreul (E.), Zersetzung von Chlorkalium und Chlornatrium durch Eisen bei Gegenwart von feuchter Luft 252.
- Chevrier (M.), Einwirkung des electrischen Funkens auf Gemische von Schwefeldampf mit einigen Gasen 196.
- Chevrier, Eigensch. des Phosphorsulfochlorids 239; Darst. von Kohlenoxyd 242; Alkohole und Phosphorsulfochlorid 343.
- Church (A. H.), Meteorit von Griqualand (Südafrika) 1300.
- Church (A. W.), Turacin 815.
- Church, Namaqualit 1205; Hisingerit 1220.
- Clarke (F. W.), Atomvolume von Flüssigkeiten und Elementen 45; Trennung von Kobalt und Nickel 895.
- Classen (A.), Traubensaft 796; Best. von Mangan 887.
- Claus (A.), Const. der Sulfammonsäuren 230; Propylphycit 382.
- Claus (A.) und Koch (S.), Sulfammonsäuren 230.
- Clemm (A. und C.) vgl. Engelhorn (F.).
- Clemm (A.) und Lunge (G.), Titrirung der Schwefelsäure 849.
- Clermont (P. de), Oxydation von Octylalkohol 373; Acetochlorhydrin des Octylalkohols 374.
- Cloëz (S.), Zus. des Wollschweifses u. Menschenschweifses 813; Pflanzenaschen 1089.
- Clouet (J.), Chromeisen 1203.
- Cohn (H.), Raphael'sche Glimmerbrillen 1172.
- Coignet, Gelatine aus Knochen 1029.
- Collas, phosphors. Salze als Beize für Färberei 1153.
- Comaille (A.), Einw. des Ammoniaks auf Phosphor 234; Atractylsäure 777; Unters. von Milch 808.
- Cooke (J. P.), Berechnung der Silicate 1206.
- Corbin (J. H. H.), Chromeisenstein und daraus erblasenes Eisen 1008.
- Cossa (A.), Best. des Kalks 885; Zus. der rhomboëdrischen Carbonate 1242; Löslichkeit des kohlens. Kalks in Wasser 1256; Zers. von Gesteinen durch Wasser 1257.
- Cotelle, Schwefelsäurefabrikation 1030.
- Cotta (B. v.), Alter der Freiburger Erzgänge 1261.
- Cotton (St.), Reaction auf Brucin 944.
- Coupier, Darst. von Anilinroth ohne Arsensäure 1162.
- Cranston (G.) vgl. Dewar (J.) und Dittmar (W.).
- Credner (H.), Vorkommen gediegenen Kupfers 1188.
- Crokes (W.), Normalflamme 1186.
- Crookes (W.), Messung der Lichtstärke 162; binoculares Spectrum-Mikroskop 175; optische Erscheinungen des Opals 175; krystallisirtes Eisen 263.
- Cros (Ch.), Erzeugung farbiger Photographien 1175.

- Crofsley, Verwerthung der Hochofenschlacken 1010.  
 Crova (A.), Einfluss der Wärme auf die electromotorische Kraft der Säulen 146.  
 Crump (C.), Reaction auf Phenol 931.  
 Cunze (D.), Kesselabsatz 1027.  
 Curda (F.), Ferrocyanokobalt 319.  
 Czumpelik (E.), Cumylamin 692; Cumonitrilamin 692.
- Dale (R. S.), Filter für die Wasserluftpumpe 989.  
 Damour (A.), Trennung von Mangan und Magnesia 891; Jakobsit 1202.  
 Danilewsky (A.), Eiweißkörper 801.  
 Darmstadt (M.), Stickstoffbor 239; nordamerikanisches Eisen (Ferromanganes) 1009.  
 Darmstädter (L.), Epichlorhydrin 375.  
 Darmstädter (L.) und Wichelhaus (H.), Naphtalinderivate 475.  
 Daubrée, Kaolinlager 1220.  
 Debray (H.), Zers. gelöster Eisenoxysalze durch Wärme 264; Goldchlorid 291.  
 Debus, Atomicität des Natriums 14.  
 Déhérain (P. P.), Einfluss verschiedener Lichtstrahlen auf die Zersetzung der Kohlensäure und die Wasserverdampfung bei Pflanzen 164; Wanderung der löslichen Bestandtheile in Pflanzen 1096.  
 Dehn (F.), Sulfinverbindungen 353.  
 Delaunay, Explosionen der Meteore 1294.  
 Delaurier, Darst. von mangans. und übermangans. Kalk 1052.  
 Deligny, Eisengewinnung 1009.  
 Delique (C.), Schwarzfärben von Holz 1157.  
 Dempwolf (O.), Ungarischer Waizen 792.  
 Descamps vgl. Amaury.  
 Descloizeaux, Gadolinite 1208; Esmarkit 1212; Descloizit 1231; Kryst. des Wolframs 1231.  
 Despagnis, Photographie (Kohle- und Pigmentbilder) 1178.  
 Dewar (J.), Palladiumwasserstoff 11.  
 Dewar (J.) und Cranston (G.), Schwefelsäureoxychlorid 208; Bild. von Kohlenoxysulfid 244.
- Dick (W. B.), Fabrikation kohlenstoffhaltigen Wassers zum Feuerlöschern 1035.  
 Dietlen (F.), Holzbeize 1144.  
 Dietrich (E.), Selbstentzündung von Pauspapier 1175.  
 Dirks vgl. Knop (W.).  
 Ditscheiner (L.), Krystallform von Cyanverbindungen 8; Adularkrystalle 1211.  
 Dittmar (W.), Dissociation der flüssigen Schwefelsäure 134.  
 Dittmar (W.) und Cranston (G.), kohlen. Aether aus Oxaläther 537.  
 Dollfuß (A.), Anwendung des doppeltchroms. Ammoniaks im Kattundruck 1154.  
 Dollfuß-Galline (C.), Fabrikation von Blutalbumin 1101.  
 Domeyko, Titaneisen 1229; Scheelminerale 1231.  
 Donny und Lyuch, Nachweis von Arsen 870.  
 Dorn (J.), Thionessal 498.  
 Dorsett und Blyth, Anwendung flüssiger Brennstoffe zum Erhitzen von Panzerplatten 1131.  
 Dossios (L.) und Weith (W.), Löslichkeit von Jod in Wasser und wässrigem Jodkalium 52; Lösung von Jod in Wasser und wässrigem Jodkalium 220.  
 Dreher (E.) und Otto (R.), Phenylquecksilberverbindungen 388.  
 Dreyfus (C.), Fixiren mit Casein verdickter Farben 1155.  
 Dreykorn, Zus. des Polyhalits 1240.  
 Dubois-Caplain, Verwendung der bei Scheidung des Goldes entweichenden Schwefelsäure 994.  
 Dubosc, Essigsäuregewinnung 1117.  
 Dubrunfant, Contactwirkungen 24; Uebersättigung, Ueberschmelzung und Lösung 54; Abweichung der Gase vom Mariotte'schen Gesetz 71; Spectren der Gase 190; Zuckerfabrikation 1106; Rotationsäquivalent des Rohrzuckers 1110; Traubenzucker im Rübensucker 1111.  
 Duchemin (E.), emailirtes Glas für Photographien 1081.  
 Ducos de Hauron, farbige Photographien 1175.  
 Dücker (v.), Asphalt auf Melaphyr 1248.

- Duflot vgl. Viol.  
Dufour (L.), Wärmeentwicklung bei Explosion der Glasthränen 180; Constitution der Flammen 161.  
Dumas (E.), Silberamalgam 291, 1188.  
Dupré (A.) und Page (F. J. M.), spec. Wärme und andere physikalische Eigenschaften der Mischungen von Alkohol und Wasser 95.  
Durand-Claye vgl. Mille.  
Duve (A. F. W.), borweins. Salze 540.  
  
Eckhardt (P.), Darst. künstlicher Steine 1073.  
Eckmann, Nachweis von Blausäure 922.  
Edlund (E.), galvanische Abkühlungs- und Erwärmungserscheinungen 145.  
Eggertz (V.), Kohlenstoff im Roheisen 577.  
Eghis (A.), polymeres Cyanbromid 312; Naphtalincarboxylsäure 592.  
Eichwald (E.), eiweißartige Stoffe des Blutes 802.  
Eichwald (v.), Phosphatconcretionen in Kreideschichten in Podolien 1234.  
Ellershausen, Ueberführung von Roheisen in Schmiedeeisen 1010.  
Elliot (A. H.), Kohlenstoff im Roheisen 877.  
Emmerling (A.), Einfluss kochender Lösungen auf Glas- und Porcellan-gefäße 820.  
Emmerling (A.) und Lengyel (B.), flüssiges Phosgen und Bildung von Phosgengas 245.  
Enders (L.), Erkennung fremder Bitterstoffe im Bier 953; Fleischextract 1100.  
Engelhardt (A.) und Latschinoff (P.), Toluolsulfosäuren 400, 410; Phenol und Chlorschwefelsäure 441; isomere Kresole 447; Derivate des Thymols 466; Toluylsäuren aus Toluolsulfosäuren 573; Kresotinsäuren 574.  
Engelhorn (F.), Caro (H.), Clemm (A. und C.), Gewinnung des Benzols aus Steinkohlengas 1134.  
Engler (C.), Nitrile 613.  
Erlenmeyer (E.), Halhydratwasser 18; Succinimid 604.  
Ester (A.) vgl. Béchamp (A.).  
  
Faen (A.), Entdeckung künstlicher Weinfärbung 954.  
  
Fairbairn (W.), Stahlbereitung nach Heaton 1011.  
Faust (A.), Brom- und Nitrophthalsäure 575; Reduction der Nitrophthalsäure 651; Frangulin 765.  
Faust (A.) u. Saame (E.), Chlornitrophenole 431; Naphtalinderivate 488.  
Favre (P. A.), Wärmeverhältnisse der electrischen Kette 145.  
Fedorow (N.), Kohlenstoff im Roheisen 877; Wirkung von Zinnchlorür und schwefliger Säure 912; Reinigung von Graphit 1033; Pulverrückstände 1050.  
Feil, Darst. von Glas und Edelsteinen 1078.  
Fellenberg (R. v.), Acetyl-derivate der Gerbsäure 753.  
Fellenberg-Rivier (R. v.), Laumontit 1223; Gelbbleierz 1231; Leadhillit 1242; Weißbleierz 1242.  
Felsko (G.), Gummisäure 753.  
Feltz (E.), Zuckerfabrikation 1107.  
Ferber, Chalcedon von Trestyan 1200.  
Ferrouillet und Savigny, Acetyl-derivate des Inulins 748.  
Feuchtwanger, Conservirung des Holzes 1145.  
Field (F.), Keramohalit 1241.  
Fischer (H.), Verh. der Mineralien unter dem Mikroskop 1181.  
Fischman vgl. Tollens (B.).  
Fittig (R.), Xylol des Steinkohlentheers 415; Methylnaphtalin 490.  
Fittig (R.) und Hoogewerf (S.), Derivate des Mesitylens 418.  
Fittig (R.) und Kiesow, Chloräthylbenzol 413; Aethylphenol 436.  
Fittig (R.) und Mielck (W. H.), Piperinsäure 592.  
Fittig (R.) und Remsen (J.), Aethylnaphtalin 490.  
Fittig (R.), Schäffer (C.) und König (J.), Propylbenzol, Propyltoluol 417.  
Fittig vgl. Bieber (P.).  
Fizeau (H.), Wärmeausdehnung fester Körper 83.  
Fleck (H.), Best. der Salpetersäure im Wasser 829.  
Fleischer (E.), Alkalimetrie 883; Best. von Baryt, Strontian und Kalk 885; Best. des Kupfers 899; Filtration 990.  
Fleischer (J.), Verfälschung von Schwefelsäure 1031.

- Floury (F. G.),** Bestimmung von Schmelz- und Siedepunkten 68; Aufschliessung von Gold- und Silbererzen 994.  
**Flückiger (F. A.),** Buxin 738; Opium 797; Färbung der Rauchtöpfe vom Tiefengletscher 1299.  
**Forbes (D.),** Jargonium 261; Best. von Titansäure 913; Analysen englischer Golde 1186; Analyse von Magnet-eisen 1201, von Babingtonit 1215.  
**Foster,** Atomtheorie 8.  
**Fouqué und Gorceix,** Gasexhalationen 1276.  
**Francis (E. E. H.)** vgl. Bolas (Th.).  
**Frankland (E.),** Atomtheorie 8; Leuchten der Flammen 161.  
**Frankland (E.) und Lockyer (J. N.),** Gasspectren 176.  
**Frankland (E.) und McLeod (H.),** Bestimmung des Gasgehaltes im Wasser 826.  
**Franz (B.),** Darst. von Strontium 254.  
**Franz (B.)** vgl. Streit (G.).  
**Freese (C.),** chroms. Salze 268.  
**Fresenius (R.),** Kohlenstoff im Roheisen 877; Best. von Spuren anderer Metalle neben Blei 906; Zusammensetzung von Weichbleien 996; Mineralwasser von Töniestein und Lam-scheid 1281.  
**Freycinet (Ch. de),** Verwerthung der städtischen Düngestoffe 1086.  
**Frézon,** Bleichen von Wolle und Seide 1148.  
**Fricke** vgl. Tschigianjan.  
**Friedel (C.),** Zusammenhang von Krystallform und Pyroelectricität 6; Siliciumjodbromid und Siliciumhexachlorid 250; Bild. von Säurechloriden 307; Krystallform des Dibrombenzols 387; Aethylendiphenol 439; Acetone 512.  
**Friedel (C.) und Ladenburg (A.),** Siliciumhexajodid und Derivate 249.  
**Friedrich (J. L.),** Kitt 1074.  
**Froelich (O.),** Monochlorcrotonsäure und Salze 545.  
**Fuchs (A.),** Doppelsalze der Eiweisskörper 801.  
**Fuchs (C.),** rother Olivin in Lava 1208.  
**Fuchs (C. W. C.),** Laven des Vesuvs 1271.  
**Fuchs (E.),** Kresol 456.  
**Fudakowski (H.),** Spectralanalyse bei Diagnose der Gelbsucht 987.  
**Gaehdgens (C.),** Kreatininbest. im Harn 978.  
**Gätschenberger (L.),** Cement aus dolomitischen Mergel 1071.  
**Gaffield (Th.),** Farbenänderung des Glases im Sonnenlicht 1078.  
**Gal (H.),** Patchouliöl 782.  
**Galetti (M.),** Best. des Kupfers 901.  
**Gallatin (A. H.),** Ammoniumamalgam und Legirung von Ammonium und Wismuth 228.  
**Gantillon (D.),** Verfahren, Stoffe auf ihren beiden Seiten verschieden zu färben 1155.  
**Garrick (A. Ross),** Sulfosäuren des Benzols 394.  
**Garrigou (F.),** Schwefelwasserstoffbest. in Mineralwässern 851.  
**Gasparin (P. de),** Best. der Phosphorsäure 865.  
**Gauduin (A.),** künstliche Edelsteine 1077.  
**Gaudin,** Aluminiumdarstellung 1016.  
**Gauguin (J. M.),** electromotorische Kraft des Platins in Berührung mit verschiedenen Flüssigkeiten 147; Polarisation electrischer Säulchen 153.  
**Gaultier de Claubry (H.),** Ermittlung des Alters von Schriftzügen 839.  
**Gautier,** Verbindung von Gasen bei relativ niedrigen Temperaturen 24; Hydrate der Blausäure 309; Bromwasserstoffverbindung der Blausäure 310; polymere Cyanwasserstoffsäure 310; Azulmin (Azulmsäure) 310; Carbylamine 617; Butylcarbylamin 619.  
**Gebhardt (J.),** Zus. eines Felsitporphyr 1263, eines Augitporphyr 1266.  
**Geißler** vgl. Vogelsang.  
**Gélis (A.),** Enthaarungsmittel 1148.  
**Genz (B.),** Brombenzolsulfosäure 393; Xylidin 689.  
**Georges,** Endosmose 61.  
**Gerardin (A.),** eiweisshaltiges Abfallwasser als Düngemittel 1086.  
**Gerhard (F.),** Eisenoxysaccharat 1053.  
**Gerhardt (C.),** Eiweiss im Harn 931.  
**Gerlach (G. Th.),** spec. Gewichte wässriger Lösungen 61.  
**Gerland (B. W.),** schwefligs. Kalkphosphat 1030.



- Gerland (E.), electromotorische Kräfte zwischen Wasser und einigen Metallen 147.
- Gerstenhöfer, Röstofen 1029.
- Geymet und Alker, lichtempfindliche Mischung für Emailphotographie 1082.
- Gibbs (W.), Reinigung der Harnsäure 619; Einw. von salpetrigs. Kali und Essigsäure auf Harnsäure und Derivate 621.
- Giedymin, Fällung von Granaten 1065.
- Gintl (W. F.), Pyknometer 43; Rhodansilber mit Ammoniak 316; Ferridcyansilber und Ammoniak 321; Ferridcyansilber-Ammoniak 322; Ferridcyanblei 323; Tyrosinplatinchlorid 712; Pyroxylin 753; Ratanhin (Angelin) 774; Schwimmwage 987; Analyse von Ullmannit 1192; Bitterwasser von Wteln 1289.
- Girard (A.), Pyrogallussäure 445.
- Girard (Ch.) vgl. Hofmann (A. W.).
- Girard vgl. de Laire.
- Gladstone (J. H.), Refractionsäquivalente der Elemente 172; Phosphamide 236; Pyrophosphaminsäuren 288.
- Glanzmann vgl. Gonin.
- Glasel (E.), Best. des Kalks in Phosphoriten 885; Zus. von Phosphatconcretionen aus Kreideschichten 1084, 1284; Mineralwasser von Rajec-Töplitz 1290.
- Glaser (C.), Acetenylbenzol 423.
- Glaser (C.) vgl. Buchanan (J.).
- Glöckner (W.), Monobromessigsäure 516.
- Glutz (L.), Rhodanäthylsulfilverbindungen 354.
- Glutz (L.) vgl. Schmitt (R.).
- Gobley, Verzinnung 1021.
- Göppert, Einschlüsse in Diamanten 1186.
- Gondolo, Burette 988.
- Gonin und Glanzmann, echtes Schwarz auf Seide und Wolle 1165.
- Goppelsröder (F.), weiße Glasur 1077; Zus. eines Talkglimmers 1219.
- Gorceix vgl. Fouqué.
- Gore (G.), Flourwasserstoffsäure 225.
- Gottlieb (J.), Kohlensäurebest. 875; Mineralwasser von Straden und Neuhaus 1287.
- Gräbe (C.) und Liebermann (C.), Anthracen 491; Anthracencarbonsäure 600; Darst. von Alizarin 1159.
- Gräger (N.), Hydroborocalcit (Borotrocalcit) 1041, 1237.
- Graham, Palladiumwasserstoff 297.
- Grange (E.), Acetylderivate des Mannits 752.
- Greiff, Gewinnung von Anthracen 1160; Darst. von Anilinroth ohne Arsensäure 1163.
- Greiner (A.), Reagenspapier für Ammoniak 848.
- Griess (P.), Anthranilsäure und Cyan 651; Amidosäuren und Harnstoff 653; Uramidobenzoësäure 654; Benzozonitrilamin 668.
- Grimaux (E.), Zimmtalkohol und Brom 465; Toluylengruppe 497.
- Grimaux (E.) und Ruotte (J.), Sassafrasöl 783.
- Groddeck (A. v.), Silbersand von Andreasberg 1188.
- Groschans (J. A.), spec. Wärme gesättigter Gase 92.
- Groth (P.), Zusammenhang von Krystallform und Circularpolarisation 2; Isodimorphie der arsenigen und der antimonigen Säure 284; Krystallf. des schwefels. Ammons 703, des Kainits 1240.
- Gruber (A.) vgl. Otto (R.).
- Gruner (A.), Asbestfilter 990.
- Gruner (J.), Darstellung von Gußeisen, Schmiedeeisen und Stahl 1013.
- Gruner (L.), Eisen- und Stahlbereitung nach Heaton 1011.
- Günning, Trinkbarmachung des Wassers durch Eisenchlorid 1118.
- Günther (N.), Alkaloidgehalt von Datura und Atropa 781, Best. von Atropin und Daturin 945.
- Guthrie (F.), Widerstand von Flüssigkeiten gegen Wärmeleitung 142.
- Gutzkow (H.) vgl. Brönnner (J.).
- Guyot (P.), Lydin 1167.
- Haase (A.), Producte der Einw. von schwefliger Säure auf Goldchlorid 292.
- Hämmerle (L.), Siedepunkte der Schwefelsäurehydrate 61.
- Häusel, Pauspapier 1175.
- Hagemann (G.), Ivgit 1221.
- Hager (G.), Verhütung des Stöfens siedender Flüssigkeiten 65.

- Hager (H.), Best. der Chinaalkaloide 942; Unterscheidung von Santonin und Strychnin 944; Nachweis von Paraffin in Wachs 971.
- Haidinger (W. v.), Meteoritenfall von Hesse (Schweden) 1300; indische Meteoriten 1301.
- Harcourt (Vernon), Atomicität des Natriums 14.
- Harcourt (W. V.), Harnsäurebestimmung 976.
- Harder, farbige Lichter 1064.
- Harrison (W. H.) vgl. Taylor (T.).
- Hart (P.), Sauerstoffbest. 839.
- Hauenschild (P.), Predaxit, Pencatit 1244.
- Hauer (C. v.), Untersuchung von Braunkohlen 1120.
- Hauer (K. v.), Analysen von Potasche 1035, von Menninge 1056; von Mörtel 1069; von Thon 1076; ungarisches und siebenbürgisches Steinsalz 1247; Andesit 1267.
- Haughton (S.), Orthoklas 1211; Cleavelandit 1212; Glimmer 1218.
- Haushofer (K.), mailändischer Meteorit 1299; australischer Meteorit 1304.
- Hautefeuille (P.), Wärmewirkung bei der Verbindung von Schwefel und Selen mit Wasserstoff 101.
- Hautefeuille (P.) vgl. Sainte-Claire Deville (H.).
- Hautefeuille vgl. Troost (L.).
- Hayek (G. v.), Melaphyr von Stransko 1265.
- Hayes (A. A. und S. D.), Eisen aus chrom- und titanhaltigen Erzen 1008.
- Hebberling (M.), efsbare Erde 1119.
- Heeren, Fettbestimmung in der Milch 973.
- Heiden (E.), Verh. des Bodens zu Magnesiumlösungen 1089.
- Hein (Th.) vgl. Ludwig (E.).
- Heintz (C.), Benzhydroxylamide 609.
- Heintz (K. A.), Aethyl- und Acetyloxybenzoesäure 562.
- Heintz (W.), Wiederherstellung des salpeters. Uranoxyds aus phosphorsaurem 286; salpeterphosphors. Uranoxyd 287; Oxydation des Glycerins 376; Glycocolamid 649; Triglycolamidsäure 650.
- Henderson (D. M.), Glas für Leuchthürme 1079.
- Henkel, Gewinnung der Borsäure 1198.
- Henninger (H.) vgl. Tollens (B.).
- Henry (L.), Phosphorsulfchlorid 289; geschwefelte Isopropylverbindungen 360; Verh. von Diallyl zu Untersalpeter- und unterchloriger Säure 383; Salicylaldehyd 508; Verh. desselben zu Phosphorbromid 509; Chlorid der Aethylglycolsäure 531; Bromsalicylsäure 568; Capronamid 603; Nitril 610; Anisylнитрил 612; Salicylsäurenitril 616; Metachlorbenzonitril 616; Sulfoeyanide der Alkoholradicale 628; Wiedergewinnung von Jod aus Quecksilberjodür 1033.
- Henry (L.) und Radziszewski (B.), Parachlortoluidin 682.
- Henry (O.), Quellen von Bagnoles (Frankreich) 1291.
- Herbelin vgl. Bobierre.
- Hermann (J. C.), Mutterkornöl 796.
- Hermann (R.), Diaspor, Hydrargyllit 1204; Cyanochalcit 1227; Fergusonit, Samarskit 1230; Wavellit 1234.
- Herrenschmidt, Härten (Ablösen) des Stahls 1014.
- Herschel (A. S.), Fortschritte der Spectralanalyse 174.
- Herwig (H.), Verhalten der Dämpfe gegen das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz 71.
- Hesse (O.), Rhocadin und Rhoeagenin 721.
- Hessel, Eisenkieszwillinge 1194.
- Heusser (W.), Alkohol und Chlorschwefel 344.
- Heymann (H.), Genesis der Staffellager von Offheim 1233; Manganspath (Kryst.) 1244.
- Higgin (J.), Darst. von Anilinschwarz 1166.
- Hildebrandsson (H.), Interdiffusion des Schwefelwasserstoffs 76.
- Hilgard (E. W.), Vorgang in leuchtenden Flammen 162.
- Hinrichs (G.), Atommechanik 9; Schwefelwasserstoffapparat 989; Gewichtszunahme der Steinkohlen beim Erhitzen 1120.
- Hirn, Wärmecapazität des Wassers 92.
- Hirschwald (J.), Vertiefungen auf Quarzflächen 8.
- Hittorf (W.), Electricitätsleitung der Gase 158.
- Hlasiwetz (H.) und Weselsky (P.), Bijodphenol 429.

- Hobrecker (F.), Triphenylguanidin 641.  
Höhn (H.), *Ophelia chirata* 771.  
Hofer-Grosjean (E.), Cadmiumlegierung zum Stereotypdruck 1016.  
Hoff (J.), Phosphatconcretionen aus Kreideschichten 1084, 1234.  
Hoffmann (R.), Eozonsilicate 1224; Eozooncarbonate 1245; Kalkstein 1274.  
Hofmann und Schroff (C.), Unterscheidung des Morphins und Papaverins 943.  
Hofmann (A. W.), Vorlesungsversuche 185; Verh. von Kohlenoxysulfid 245; Methylaldehyd 501; Thiobenzamid 607; Senföle 629; Butylsenföle 634; Entschwefelung von Sulfoharnstoffen 647; Xylidin 688; Cumidin 689; Chrysanilinderivate 699; Naphtalinroth 700.  
Hofmann (A. W.) und Girard (Ch.), Anilingrün 694.  
Hofmann (A. W.) und Martius (C. A.), Xylidin 688.  
Hofmann (T. C.), Oelpergament 1174.  
Holeček (W.), Augitporphyr von Predazzo 1266.  
Hoogewerff (S.) vgl. Fittig (R.).  
Hopfner (J.) vgl. Pfaunder (L.).  
Horsford (E. N.), Ausscheidung von Salzsäure im Magensaft 810; Fluor im Gehir 815.  
Horstmann (A.), Dampfdichte des Phosphorpentachlorids 77; spec. Wärme der Gase 87; Dampfspannung und Verdampfungswärme des Salmiaks 132.  
Hough (G. W.), galvanische Batterien 154.  
Houzeau (A.), Ägyptischer Waisen 794; Nilschlamm, Nilwasser und Ägyptische Bodenarten 1086, 1292; Salpeterbildung im Nildelta 1236.  
How, oxals. Manganoxydul 537; Best. von Mangan 887; Turgit 1204; dellesitähnliches Mineral 1221; Fahlnit 1222.  
Howse (H.), Fortglimmen der Zündhölzchen 1067.  
Hübner (H.), Brombenzoesäuren 558.  
Hübner (H.) und Alsborg (J.), Anilin aus Brombenzol 666.  
Hübner (H.) und Wallach (O.), Bromtoluol und Sulfosäure 407; Metatoluidin 678.  
Hughes (J.), Best. der Phosphorsäure 866.  
Huizinga (D.), Nachweis von Blausäure 927.  
Humphrey, Vulcanisiren des Caoutchoucs 1180.  
Hunt (T. St.), einige Reactionen von Kupferverbindungen 280.  
Hunter (J.), Gasgehalt des Meerwassers (atlantischer Ocean) 1278; Zus. dieses Meerwassers 1280.  
Husemann (A.), Cytisin 730.  
Hutton (W. R.), Steinkohle von Wishan 1125; Rauchbildung 1125; Entzündungstemperatur von Petroleum, Oelen u. s. w. 1130.  
Irelan (W. jun.), Phenylen- und Toluylencyanid 617.  
Jaass, Goldfeder von Sutherland 1188.  
Jackson (Ch. T.), Vork. von gediegenes Kupfer 1189.  
Jaffe (M.), Gallen- und Harnpigmente 815.  
Jamin, Polarisator 166.  
Jamin und Amaury, Wärmecapazität des Wassers 92.  
Jamin und Roger, Wärmeentwicklung bei unterbrochenen Strömen 155.  
Janssen (J.), Nachweis von Natron 880.  
Jean (F.), Analyse der Rohsoda 881; Darst. von Schwefelnatrium 1037; Verwerthung der Chromalaunrückstände 1055.  
Jeanne, barythaltiges Glas 1079.  
Jeanolle, Appretur für schwarze Zeuge 1156.  
Jena (A.), Benzilsäure 599.  
Jenny, Türkischrothfärberei 1158.  
Jettel (W.), phosphorfreie Zündmassen 1067.  
Jicinsky (F.), Schwefelwasserstoffapparat 989.  
Jørgensen (S. M.), Superjodide der Alkalöle 714.  
Joffre, Soda von Fezzan 1246.  
Joffroy, Analyse der Seife 970.  
Johnson (S. W.), Salpeterbildung 1088.  
Johnson (W.), Kohlensäurebestimmungsapparat 988.

- Johnson, Anfertigung von Kohle- oder Pigmentbildern (Photographie) 1178.  
 Jordan (S.), Eisengewinnung 1007.  
 Jossinet vgl. Küntz.  
 Jouas-Laurent, Stärkefabrikation 1104.  
 Jouglet (A.), Designolle's pikrin-säurehaltiges Pulver 1063.  
 Jungfleisch vgl. Berthelot.  
 Jungkann (O.), Zinkgewinnung auf nassem Wege 1000.
- Kachler (J.), Aethyleneisenchlorür 349.  
 Kämmerer (H.), Erk. der Citronensäure 938.  
 Kalle (W.), Färben mit Jodgrün 1164.  
 Karmrodt (C.), Zus. der von Seidenraupen ausgeschiedenen Tropfen 814.  
 Kayser (C. W.), Wismuthsilber 291.  
 Kekulé (A.), Const. der Salze 17; Verbrennung eines Gases im andern (Vorlesungsversuch) 192; Verb. des Aethylens mit Salpetersäure 348; Const. des Benzols 386; Phenolsulfosäuren 440; Crotonaldehyd 506; Const. des Indols 627.  
 Kekulé (A.) vgl. Thorpe (T. E.).  
 Kellner (O.), neue Beleuchtungsflüssigkeit (bei Sauerstoffzufuhr) 1022.  
 Kempf (Th.), Kohlensäurephenol 428.  
 Kenngott (A.), Orthoklaskrystall 1210; Tellurminerale 1189; Vork. von Arsenkobalt 1190; Chlorite 1222; Hauyn 1227; Dünnschliff des Meteors von Kuyahinya (Indien) 1301.  
 Kerner (G.), Chinin und übermangans. Kali 718.  
 Keyser (R. de), Reinigung fetter Oele 1138.  
 Kiechl (F.), Wärmeäquivalent der Electricität 143; vgl. Pfaundler (L.).  
 Kiesow vgl. Fittig (R.).  
 Kind (M.), Chloräthylchlorid 349.  
 Kind vgl. Bolley (P.).  
 Kingsley vgl. Silliman 1303.  
 Kissel (E.), Best. der Phosphorsäure 861; Best. der Essigsäure im Wein 933; Lösl. des Weinstein 937.  
 Klatzo (G.), Atomgewicht des Berylliums 256; Beryll von Limoges 1216.  
 Klein (C.), Chrysoberyllzwillinge 1204; Atakamit (Kryst.) 1247.  
 Klocke, krystallisirter Sandstein 1244.
- Knapp (C.), Sulfobenzid 896.  
 Knapp (F.), Theorie des Butters 1102; Verseifung der Fette 1141.  
 Knoblauch (H.), Diathermansie des Sylvins 138.  
 Knop (A.), Apatit (Vork.) 1232.  
 Knop (W.), Dirks und Weigelt, Eisen, Chlor, Brom, Jod, Natron als Pflanzennährstoffe 1091.  
 Knosp (R.), Marron, Vesuvius 1168.  
 Knublauch, portugiesischer Graphit 1033.  
 Kobell (F. v.), Const. der natürlichen Silicate 1205; Aspidolith, Paragonit 1218.  
 Koch (G.), Acetotoluyldiamin 687.  
 Koch (S.) vgl. Claus (A.).  
 Köchlin (C.), Wiedergewinnung des Krappextractes 1159; vgl. Alfraise (P.).  
 Köhler (H.), bleierne Utensilien und Röhren im Hausgebrauch 1119.  
 Köhler (H.) und Zwick (G.), Nachweis von Convovulin und Jalapin 961.  
 König (J.) vgl. Fittig (R.).  
 Körner (W.), Pseudotoluidin 677.  
 Kofler (L.), Cementsteine und Cemente 1069.  
 Kohlrausch (F.), spec. Wärme der Luft bei constantem Volum 88.  
 Kohlrausch (F.) und Nippoldt (W. A.), Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes für Electrolyte 156.  
 Kohn (F.), Eisen- und Stahlbereitung nach Heaton 1011.  
 Kokscharow (N. v.), Helvin 1228; russische Flußspathe 1247.  
 Kolb (J.), Best. des Schwefels 846.  
 Kolbe (H.), Gewichtszunahme bei Verbrennung einer Kerze als Vorlesungsversuch 185; Dinitrochlorkohlenstoff 246; Const. der Kohlenwasserstoffe 328, des Glycerins 374, des Benzols 386.  
 Koller (Th.), Glycerin als Conservierungsmittel anatomischer Präparate 1102.  
 Koninck (L. de), bromsalpetrige Säure und Amidokörper 307.  
 Konya (S.), Melaphyr von Tereck 1265.  
 Kopp (E.), Erhitzungs- und Trockapparat 992; künstliches Alizarin 1161.  
 Koschlakoff und Bogomoloff (S.), Verb. der Blutpigmente 983.

- Kosmann (B.), Frischen des Eisens 1015; Hypersthen (Schillern und Dichroismus) 1207; Staffelit 1233; Kalkwavellit 1234; Basalt (von der Dornburg) 1269; Genesis des Basalts 1270.
- Koulibine, Hübnerit 1232.
- Krämer (G.) und Pinner (A.), Zus. des sog. Vorlaufs bei der Spiritusrectification 502.
- Kraut (K.), Perubalsam 580.
- Kraut (K.), Schröder (A.) und Prinzhorn (A.), Salicylverbindungen 564.
- Krebs (G.), Siedeverzüge 62.
- Kreischer (C. G.), Pegmatolith 1211.
- Kremers (P.), Affinität des Wassers zu den unzerlegbaren Körpern 23.
- Kresler (Fr.), Vorlesungsversuche 193.
- Kreusler (W.), Hafergliadin und Haferlegumin 805; Vork. von Asparaginsäure 808.
- Kreutz (F.), mikroskopische Untersuchung der Vesuvlaven 1273.
- Kripp (A. v.), Chemisches über das galizische Salzgebirg 1039.
- Krupsky (A.), trockene Destillation der Glycolsäure 531; Darst. von Lactid 531.
- Kubel (W.), Best. der Phosphorsäure 860.
- Kudielka (J.), Melaphyr von Kretunesd 1266.
- Küntz und Jossinet, Zerlegung von Chloralkalien durch Wasserdampf 1035.
- Kuhnheim, Verkupferung von Gußeisen 1021.
- Kunath (E.), Reinigung des Glycerins der Gasuhren 1103.
- Kundt (A.) vgl. Bolley (P.).
- Kupelwieser (F.), Kupfergewinnung 999.
- Kurtz (A.), spec. Wärme der Luft bei constantem Volum 91.
- Laborde, electrisches Phosphoroscop 172.
- Ladenburg (A.), Moleculargewichte einiger Oxydulverbindungen 17; Bildung von Kohlenoxysulfid 243; Siliciumäther 351; Const. des Benzols 386; Anethol 465; Amide und Schwefelkohlenstoff 601.
- Ladenburg (A.) vgl. Friedel (C.).
- Laire (de) und Girard, Einfluß des Drucks auf die Bildung des Diphenylamins 28, 668.
- Lallemant (A.), Beleuchtung transparenter Körper 166.
- Lambert, Nachweis von Jod neben Brom 856.
- Lamy (A.), Anwendung der Dissociation für pyrometrische Messungen 134.
- Lamy (M.), Thalliumoxydulpapier als Reagens auf Ozon 194.
- Lamy, Sodaofen 1039.
- Landerer, Verfälschung des basischsalpeters. Wismuths 1058.
- Lang (V. v.), Zusammenhang der Circularpolarisation mit der hemiëdrischen Hemisymmetrie 3; Amblystegit 1207; Enstatit im Meteorit von Breitenbach 1298.
- Lapparent (de), Weinconservirung 1112.
- Lasaulx (A. v.), Tridymit 1216, FeO und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als färbende Substanzen 1261; basaltische Laven des Puy Gravenoire 1270.
- Laspeyres (H.), Ottrelit 1222; Palatinite, Associationsgesetze krystallinischer Gesteine 1254.
- Latschinoff vgl. Engelhardt.
- Laubmann (H.), krystallisirter Sandstein 1244.
- Lauroy, Abscheidung von Jod aus Kelplaugen 1032.
- Leared (A.), Nachweis von Schwefelcyanverbindungen 928.
- Lebaigne (E.), Nachweis von Blausäure 926.
- Lechartier (G.) und Bellamy (T.), Athmen der Früchte und Veränderung beim Liegen 1097.
- Lecoq de Boisbaudran, Uebersättigung und Lösung 55; Constitution der Lichtspectren 174; Verschiedenheit der Spectren unter verschiedenen Umständen 177; Best. des Kupfers 901.
- Lefort (J.), Salze des Eisenoxyduloxyds 267; Emetin 740; Best. des Schwefels 845.
- Lefranc, Atractylis gummifera 777.
- Leguen, Bessemerstahl mit Wolframgehalt 1012.
- Lemaire vgl. Tabourin.
- Lemoine (C.), Oxychlorid im basischsalpeters. Wismuth 1058.

- Le Neve Foster (C.)**, Goldfelder von Venezuela 1188; Cölestin im Nummulitenkalke Aegyptens 1289.  
**Lengyel (B.)** vgl. Emmerling (A.).  
**Lenßen (E.)**, Analyse des sog. salpeters. Eisens 1053; Beschwerden der Seide damit 1155.  
**Lenz (R.)**, Eigenschaften und Gasabsorption des galvanisch niedergeschlagenen Eisens 262; Absorption von Gasen durch galvanisch niedergeschlagenes Kupfer 279.  
**Le Roux (F. P.)**, Leuchten verdünnter Gase durch electrostatische Induction 169.  
**Letheby**, Verwerthung der städtischen Düngstoffe 1086.  
**Létrange (E.)** vgl. Nivoit (E.).  
**Leube (G. jun.)**, Cement 1071.  
**Lichtenberger (G. E.)**, Schweißpulver für Eisen (Antimonoid) 1014; Zus. von Schellen 1016.  
**Lichtenfels (A. v.)**, Bessemerspectrum 1012.  
**Lieben (A.)**, Butylen und unterchlorige Säure 365; Jodbenzyl 424.  
**Lieben (A.) und Rossi (A.)**, normaler Butylalkohol 361.  
**Liebermann (C.)** vgl. Gräbe (C.).  
**Liebreich (O.)**, Chloralhydrat 504; Protagon, Oxyneurin 658.  
**Lightfoot (J.)**, reducirtes Indigotin (in Teigform) 1157.  
**Limpricht (H.)**, Pyroschleimsäuregruppe 548.  
**Limpricht (H.) und Schwanert**, Toluylengruppe 495.  
**Limud (de)**, Meteorit von Kernouve 1299.  
**Lindenmeyer (G.)**, Cementmergel 1071.  
**Lindner (W.)**, Verhalten der Chloride, Bromide und Jodide gegen Kaliumpermanganat 217; Bild. des mangans. Baryts 262; Darst. von Antimonoxyd 285.  
**Lindner**, krystallisirte Phosphorsäure 236.  
**Linnemann (E.)**, Amide fester Säuren 601.  
**Lippmann (M. E.)**, Aethylendiphenol 438.  
**Lippmann** vgl. Opl.  
**Listing (J. B.)**, Dispersion des Glycerins 174.  
**Lockyer (J. N.)** vgl. Frankland (E.).  
**Lösch (A.)**, Amide der Weinsäure, Citronensäure und Bernsteinsäure 603.  
**Loew (O.)**, Einwirkung des Sonnenlichts auf Jodkalium 164; Trichlormethylsulfoverbindungen 339.  
**Löwe (J.)**, Rufigallussäure 568.  
**Löwenthal (J.)** vgl. Otto (R.).  
**Longuinine** vgl. Berthelot (M.).  
**Loschmidt (J.)**, zweiter Satz der mechanischen Wärmetheorie und chemische Lösung 132.  
**Lossen (H.)**, Oxalhydroxamsäure 610.  
**Lossen (K. A.)**, Sericit 1219; Metamorphismus 1254.  
**Lothian (P.)**, photographische Abdrücke auf Malerleinwand 1179.  
**Loughlin (J. E.)**, Bild. von metallischem Chrom 268, von metallischem Molybdän 288.  
**Lubavin (N.)**, Pyrrol 623; Chinolin 707.  
**Lucas (F.)**, Mechanik der Atome 8.  
**Lucius** vgl. Meister.  
**Luck (E.)**, Absorptionsspectrum des Dampfs der salpetrigen und Untersalpetersäure 183, des Mangansuperchlorids 184; Verh. der Unterchlorsäure zu Brucin 854.  
**Luckow (C.)**, Best. des Kupfers 904.  
**Ludwig (E.)**, Zus. des Labradorits 1210; Zus. des Loxoklas 1211.  
**Ludwig (E.) und Hein (Th.)**, Synthese von Hydroxylamin 234.  
**Ludwig (H.)**, Cholesterin im Mutterkorn 789; Hirschtrüffel 791; Dextrin-gehalt der Kastanien 792; Nachweis der Blausäure 927; Ilmwasser, Brunnenwasser von Stadtilm und Weimar 1283.  
**Lüdtge (R.)**, Ausbreitung der Flüssigkeiten auf einander 38; Einfluss mechanischer Veränderungen auf magnetische Drehungsfähigkeit 159.  
**Lürmann (J.)**, Verwerthung der Schlacken 1010.  
**Lukaschewicz (Const.)**, Aethyl-, Methyl- und Amylbisulfidoxyd 352; Thiacetsäure 517.  
**Lunge (G.)**, Aspirator 990; Sodafabrikation 1038; vgl. Clemm (A.).  
**Luynes (V. de)**, Reinigung der Melassen und Syrupe 1106.  
**Lyuch** vgl. Donny 870.



- Macadam (S.), Darst. von Leuchtgas aus Cannelkohle 1133.
- Mactear vgl. Bald.
- Macvicar (J. G.), spec. Gewicht von Flüssigkeiten und festen Körpern 45.
- Märker (M.) und Schulze (E.), Zus. der Schafwolle 811.
- Magnus (G.), Emission und Absorption der Wärme 138; Reflexion der Wärme 140; Veränderung der Wärmestrahlung durch Rauheit der Oberfläche 141; Patina auf Bronzen 1018.
- Mahn (R.), Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf einige Chloride 235; Verh. von Siliciumwasserstoff zu Chloriden, Brom und Jod 248; Verh. des Antimonwasserstoffs zu Chloriden 268.
- Maier (P. J.), Sago 1105.
- Maikopar (B.), Phenolphosphorsäure 442; Naphtalinsulfosäure 480; Benzoylnaphtol 489.
- Maistrasse-Dupré, Verzinnung 1021.
- Maistre, Färben der Wolle mit Indigo 1157.
- Malin (G.), Protocatechusäure aus Anisylsulfosäure 568.
- Maly (R. L.), Natriumalkoholat und Haloide 344; Phenyl- und Tolythiosinnamin 634; Gallenfarbstoffe 876, 987.
- Malyscheff (J.), Toluidinsulfosäuren 686.
- Mangon (H.), Wasser von Etufs und Aubewasser 1290.
- Manin (Monin) jun., Beize für Seide 1154.
- Marasse (J.), Buchenholztheerkreosot 460; Einwirkung schmelzenden Kali's auf Stearolsäure 530.
- Maréchal (L. E.), Nachweis von Chloroform 929; Auffindung von Gallenfarbstoffen 986.
- Marès (H.), Verh. des Schwefels im Boden 1088.
- Margueritte (F.), Uebersättigung 55; Zuckerfabrikation 1105.
- Marignac (C.), Wärmewirkungen bei Verdünnung von Lösungen und Einfluß des Wassers auf Doppelzersetzungen 119.
- Marion, Anfertigung von Kohle- oder Pigmentbildern (Photographie) 1177.
- Marny (N. Barbot de), Phosphatconcretionen in Kreideschichten Podoliens 1234.
- Marquardt (L.), Derivate des Dibenzyls 425; Adipinsäure 542.
- Martenson (J. F.), Brechweinstein 539; Best. der Weinsäure 936.
- Martin (St.), Nachweis von Copaivaöl im Pfefferminzöl 967.
- Martius (C. A.) vgl. Hofmann (A. W.).
- Martius (C. A.) und Wichelhaus (H.), Binitrokresol 454.
- Mascart, Sichtbarkeit ultravioletter Strahlen 163.
- Maschka, Nachweis von Blausäure 928.
- Maskelyne (N. Story), Cansubawachs 784; Silicatanalyse 879; Meteorit von Breitenbach 1297.
- Matthiessen (A.), Narcotin und Jodwasserstoffsäure 726.
- Matthiessen (A.) und Szczepanowski (S. P.), Darst. von reinem Eisen 1003.
- Matthiessen und Wright (C. R. A.), Morphin und Salzsäure 723; Codein und Salzsäure 725; Spaltung des Narcotins 729.
- Mauch (F. jun.), Copalche- und Cupidorinde 790.
- Maumené (E. J.), Einw. von Chlorquecksilber auf Aethylenjodid 345; Wirkung von Kalium auf Aethylenchlorid 346; Invertzucker 743.
- Maumené (E. S.), optische Prüfung zuckerhaltiger Flüssigkeiten 1110.
- Mayer (A.), Ernährung des Hefenpilzes 1092.
- Mc Kean (J.) und Stenhouse (J.), Appreturmasse 1156.
- McLeod (H.), Quecksilberluftpumpe und Apparat zur Gasanalyse 988; vgl. Frankland (E.).
- Méhay, Gehalt der Zuckerrüben an Zucker und Oxalsäure 795.
- Méhu (C.), Eiweißbestimmung 979; Wasser von Gran Canaria (Afrika) 1293.
- Meister, Lucius u. Comp., künstliches Alizarin 1160.
- Mendelejeff (D.), Beziehungen der Eigenschaften der Elemente zu den Atomgewichten 9; spec. Gewichte und Contraction der Verbindungen des Alkohols mit Wasser 42; spec. Wärme 86.

- Mène (Ch.), Zus. der rohen Seide 814; Zus. von Cochenille und Kermes 815; Best. des Eisens im Gußeisen 892.
- Menschutkin (N.), Oxybenzuraminsäure 655; Anisuraminsäure, Hydantoinsäure 657.
- Mensbrughe (G. van der), über die oberflächliche Spannung der Flüssigkeiten 39.
- Merkel (J.), Melaphyr von Zderetz 1265.
- Merz (V.) vgl. Baltzer (A.).
- Merz (V.) und Mülhäuser (H.),  $\beta$ -Cyan- und Carboxynaphtalin 481.
- Merz (V.) und Weith (W.), Synthese von Schwefelwasserstoff 195; Acetanilid 603; Zersetzungsproducte des Sulfocarbanilids 638; Triphenyl- und Diphenyltolylguanidin 640.
- Metzner (R. A.), phosphor. Kupferoxyd-Ammoniak 281.
- Meunier (C.) vgl. Scheurer-Kestner (A.).
- Meunier (St.), Meteoreisen 1294; Meteorit von Setif (Algier) 1800, von Xiquipilco (Mexico) 1304; Zinner von La Lizolle 1199.
- Meyer (V.), Chlorkohlensäureäther und Natriumsulfid 514; Trimethylglycerammonium 665.
- Michaelis, Zus. von Porphyroïden (Ostharz) 1256.
- Michaud (C.), Reinigen der Brennöle 1139.
- Mielck (W. H.) vgl. Fittig (R.).
- Mierzinski (M.), kohlens. Lithion aus Lepidolith 253.
- Mikula (J.), Melaphyr von Benešov und Stransko 1265.
- Militzer (H.), Constanten eines galvanischen Elements 154.
- Mille und Durand-Claye, Verwerthung städtischer Düngestoffe 1086.
- Miller (J.), Lackirung auf Zinkblech 1174.
- Miller (J. T.), Erk. von Methylalkohol 928.
- Miller (W. H.), Krystallf. des salz. Apomorphins 725.
- Miller, Atomtheorie 8.
- Mills, Atomtheorie 8.
- Mixter (W. G.) vgl. Brush (G. J.).
- Moers und Muck, Unters. des Harns auf Milchsäure 979.
- Mohr (F.), Mineralwasseranalyse 833; Chlorometrie 853; Reaction auf Actinatron 881; Prüfung des Braunnsteins 889; Aufbewahrung von Zinnchlorür und Schwefelwasserstoff 912; Gypstalactiten 1239; Genesis des Basalts 1270.
- Mohr vgl. Schöffner.
- Moir (C.), Conserviren des Hohen 1144.
- Mollardet (A.), Farbstoffe der Fucusarten 792.
- Moncel (Th. du), Anordnung electrischer Säulchen 154.
- Monestier vgl. Bang.
- Monier, Reinigung kalkhaltigen Wassers 1024.
- Monin vgl. Manin.
- Monnier (D.), Hühnereiweiß 802.
- Montrichard (de), Pumpen 991.
- Morin, Schädlichkeit zur Rothgluth erhitzter Oefen 113.
- Morkownikoff, Isobutylalkohol 364.
- Morren, Zersetzungserscheinungen durch Licht 163; Wirkung des Lichts auf Silbersalze 164; Fluorescenz verdünnter Gase nach dem Durchgange des electrischen Funkens 168; Absorptionslinien des Chlors 182.
- Mouthaan (N.) vgl. Mulder (E.).
- Moutier (J.), Ausdehnung der Gase 78.
- Mowbray (G. M.), Darst. von Nitroglycerin 1005.
- Mrazek (W.), Kesselstein 1026.
- Muck vgl. Moers.
- Muck (F.), Bild. des grünen Schwefelmangans 261; Fällbarkeit des Kobalts durch Schwefelwasserstoff 895; Trennung der Molybdänsäure von der Phosphorsäure 917.
- Mülhäuser (H.) vgl. Merz (V.).
- Müller (A.), Zus. des Talkglimmers 1218.
- Müller (Alex.), Affinität in Eisenchloridlösungen 21.
- Müller (C.), Parachlorbenzoesäure 553.
- Müller (C. jun.), Reaction auf Actinatron 881.
- Müller (D.) und Paul (R.), Chloralhydrat 505.
- Müller (G.), schwefels. Zinkoxyd-Ammoniak 276; schwefels. Cadmiumoxyd-Ammoniak 279.



- Müller (H.), Verhütung des Stossens siedender Flüssigkeiten 67; Oel aus *Ptychotis Ajowan* 474.  
Müller (J.), Zinnerz auf Banka 1199.  
Müller (W.), Versuche über die bei Reduction von Metalloxyden durch Wasserstoff erforderlichen Temperaturen 252.  
Müntz, Veränderung der thierischen Haut durch Gerben 1149.  
Mulder (E.), Acrolein 506; oxysulfo-carbamins. Ammonium 627; oxals. Acetonin 664.  
Mulder (E.) und Mouthaan (N.), Kreatin 651.  
Mulder, Schwefelbest. in kohlenstoffhaltigen Substanzen 845.  
Murchison, Goldfelder von Sutherland 1180.  
Musculus, Stärkmehl 745.  
Muspratt (Th.), Quelle von Harrogate 1292.  
Myers (J.), Synthese von Schwefelwasserstoff 196.
- Naschold (H.), Sanguinarin 734.  
Nativelle (C. A.), Digitalin 770.  
Naudin vgl. Schützenberger (P.).  
Naumann (A.), Ableitung des Avogadro'schen Gesetzes aus der Grundvorstellung der mechanischen Gas-theorie 11; Bestehen von Moleculverbindungen in Gasform 14; Verhalten von Jod gegen Schwefelwasserstoff und dessen thermische Ursachen 104; Darstellung wässeriger Jodwasserstoffsäure 105, 221; Thermochemie 132.  
Nencki (M.) vgl. Schultzen (O.).  
Neubauer (C.), Reifen der Weintrauben 798; Best. des oxals. Kalks im Harn 978.  
Neumann (Ph.), schwarze Patina auf Zink 1019.  
Neumann, wasserdichte Gewebe 1145.  
Neumayer (G.), Meteorit von Krähenberg 1296.  
Nevole (M.), Bronze aus Pompeji 1016.  
Newlands, Atomicität des Natriums 14.  
Ney (J.), Gewinnung des Silbers aus Versilberungsbädern 995.  
Nichols (W. R.), Verbindungen von Chromoxyd und Magnesia 893.  
Nicklès (E.), Aetzbaryt aus Schwer-spath 1045.  
Nicklès (J.), Verh. der Fluoralkalien 227; Fluornatrium-Eisenfluorid 268; Nachweisung von Phosphor 858; Reactionen von Schwefelcyanammonium 927; Erkennung von Berlinerblau 960; flüssiges Feuer 1066.  
Niemtschik (R.), Brucit (Fundort) 1205.  
Nikiforoff vgl. Rosenstiehl (A.).  
Nippoldt (W. A.) vgl. Kohlrausch (F.).  
Nivoit (E.) und Létrange (E.), Fabrikrückstände als Düngemittel 1085.  
Nobak, Brunnenwasser von Jena 1283.  
Nobbe (F.), Ernteertrag bei Wassercultur 1092.  
Noeldecke (A.), Chloressigäther und Natracetäther 521.  
Nordenskjöld (A. E.), Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit der Salze in Wasser 51; Hamartit 1246.
- Obermayer (A. v.), Capillaritätser-scheinungen 32.  
Obernetter, Drucken von Photographien 1179.  
Odet und Vignon, Darst. von Salpetersäureanhydrid 229.  
Odling (W.), Atomtheorie 8; Constitution der unterschwefligen Säure 206.  
Oeffinger (H.), Trennung von Kalk und Magnesia 886.  
Opl und Lippmann, Phenetolsulfo-säure 443.  
Oppenheim (A.), Erhitzen größerer Mengen von Flüssigkeit über ihren Siedepunkt 68; Jodbromquecksilber 290; Schwefelsäure und zweifachgechlorte Kohlenwasserstoffe 337; Siedepunktdifferenzen 383.  
Orioli, Bleichen von Holzzeug 1144.  
Ott, Conserviren des Holzes 1145.  
Otto (R.) vgl. Dreher (E.).  
Otto (R.) und Gruber (A. v.), Sulfo-benzid und Chlor 396.  
Otto (R.), Löwenthal (J.) und Gruber (A. v.), Verwandlung von Toluol-bisulfoxyd 404.  
Otto (W.), Derivate des Bromanilins 667.  
Oudemans (A. C. jun.), Zinkeisen-legirung 1002; Darst. von Kernseifen 1043; Analyse einer Smalte 1078; Zus. des Labradorits 1213; versteinertes Holz 1251.  
Oudemans (C.), Synthese der Terephtalsäure 578.

- Owsjannikow (Ph.), Reagens für thierische Gewebe 983.
- Page (F. J. M.) vgl. Dupré (A.).
- Palm (R.), Darst. salpeters. Silbers 1059.
- Pappenheim, Schutzmittel gegen Quecksilberdämpfe 1083.
- Parnell (E. W.), Schwefelwasserstoffapparat 989.
- Parnell (J.), neue fluorescirende Substanzen 171.
- Passy (A.), Wasser von Etufs 1290.
- Pasternack (E.), Verh. von Borax zu Kupfervitriol und bors. Kupferoxyd-ammoniak 281.
- Pasteur (L.), Säurebest. im Traubenmost 938; Weinconservirung 1112.
- Paterno (E.), Dichloraldehyd und Phosphorchlorid 503; Chloral und Phosphorchlorid 505.
- Paterno (E.) und Amato (D.), Crotonaldehyd 507.
- Patry (E.), electrische Polarität und Ungleichheit der amalgamirten Zink-electroden in schwefels. Zinkoxyd 153.
- Pattinson (J.), alkalimetrische Grade 884.
- Paul (B. H.), Phosphorgehalt des Eisens 1011; Verwerthung der städtischen Düngstoffe 1086; Eismaschinen 1118.
- Paul (R.) vgl. Müller (D.).
- Pawel (O.), Augitporphyr von St. Christina 1266.
- Payen (A.), pikrinsäurehaltiges Pulver von Designolle 1062; Beleuchtung mit Knallgas 1136.
- Pazschke (O.), Dichlorhydrin 375; Glycerindisulfosäure 376.
- Pearson (A. H.), Löslichkeit von Salzen in Lösungen anderer Körper 53; Bestimmungen durch Oxydation mittelst Salpetersäure und chlors. Kali 836, 837.
- Peckham (S. F.), Destillation von Rohpetroleum 1129; Albertit 1249.
- Peckolt (Th.), Angelin 773.
- Peligot (E.), Nutzen des Kochsalzes im Boden 1089; Aufnahme von Natrium durch Pflanzen 1090.
- Pelouze (E.), Schwefeldarst. 1028.
- Pelouze (M. E.), Löslichkeit des Schwefels in Steinkohlentheerölen 195.
- Pemberton (H.), Fabrikation schwefels. Thonerde 1051.
- Perkin (W. H.), Methylenchlorid 342.
- Personne (J.), Wirkungsart der Pyrogallussäure 446; Chloralalkoholat 504.
- Persoz (J.), Schwarzfärben mit Anilin 1166.
- Perty, Färbung des Rauchtropfens 1199; mikroskopische Geologie 1258.
- Pestalozzi (C.) vgl. Bolley (P.).
- Peters (Th.), Färben mit Jodgrün 1164.
- Petersen (Th.), Best. der Phosphorsäure 864, 868; Analyse von antimonhaltigem Kupfernickel 1190; Antimon-silber 1191; Geierit 1192; Wolfachit 1193; Magnetkies 1195; Kupferwismuthglanz 1195; Rothgültig 1196; Polyargyrit (Weichglaserz) 1197; Epigenit 1197; Hydrotachylit 1220; Kalkspath- und Braunspathgenerationen des Wenzelganges (Wolfach) 1243; Pseudomorphosen von Braunspath nach Kalkspath 1252;  $\text{PO}_4$ , Cl, Fl in Gesteinen 1260; Diabas von Weilburg 1262.
- Petersen (Th.) und Senfter (R.), Basalt von Rolsdorf 1269.
- Petit (A.), Reifen der Früchte 799; Zuckergehalt des Weins 1111.
- Petrequin (J. E.), Ohrenschmalz 818.
- Petrino (O. v.), Phosphatoconcretionen in Podolien 1234.
- Pfaundler (L.), Regulation des Eies 59; neue Methode zur Bestimmung der Wärmecapacität von Flüssigkeiten 98.
- Pfaundler, Hopfner (J.), Kiechl (Fr.), Pölt (A.) und Wüstner (A.), Wärmeentwicklung bei Verbindung von Schwefelsäure mit Wasser 122.
- Pfaundler und Platter (H.), Wärmecapacität des Wassers 92, 93.
- Philipp (J.), Bildung von Perjodaten 224.
- Philippona (H.) und Prüfsen (J.), basisch-chroma. Zinkoxyde und basisch-chroma. Zinkoxydkali 274.
- Philipps, Darst. von Kalk- und Magnesiacylinder für die Knallgasflamme 1023.
- Phillips (J. A.), Goldfelder Californiens 1188.
- Phipson (T. L.), Nucitamin 782; Entdeckung künstl. Weinfärbung 955; Explosionen der Meteore 1294; Verh.

- des Wassers zu Metallen bei Gegenwart von Luft 1119.
- Pichler (A.), Mineralogie Tyrols 1181.
- Pieper (O.), Ketylamine 690.
- Pierre (J. J.), Aufnahme von Natrium durch Pflanzen 1090; Aufnahme der Nährstoffe beim Getreide 1094.
- Pierre (Ja.) und Puchot (E.), Gährungspropylalkohol 860; Aetherarten 523.
- Pinner (A.) vgl. Krämer (G.).
- Pisani (E.), Best. des Nickeleisens in Meteoriten 892; Esmarkit 1212; Meteorit von Kernouve 1298.
- Platter (H.) vgl. Pfaundler (L.).
- Pöhl (A.) vgl. Pfaundler (L.).
- Poggendorff (J. C.), Phosphoreszenzerregung 167; galvanisches Verh. des Palladiums 298.
- Poggiale, Pikrinsäureexplosion 1064.
- Pohl (J. J.), Zuckerfabrikation 1106.
- Pohl (J. G.), Vorkommen von Gold in Rhinebeck 1188.
- Poleck (Th.) und Bretschneider, Wasser der Birawka (Einfluss der Grubenwasser) 1284.
- Ponsard, Eisengewinnung 1006.
- Pool (St. D.), Nachweis von Lithion 885.
- Posselger, Einfluss des Leuchtgases auf Bäume u. s. w. 1184.
- Posepny (F.), Anhydritknollen von Visakna 1289.
- Pott (R.), Cymol aus Campher 422.
- Potyka (J.), Reinigung des Olivenöls 1188.
- Poulain (J. M. E.), Darst. von Anilinfarben 1161.
- Preis (K.), Schwefelkalium-Schwefel-eisen 196, 1086.
- Prescott (A. B.), Verdampfung unter niederem Druck 67.
- Preyer (W.), Nachweis von Blausäure 924.
- Prillieux (E.), Einfluss des künstlichen Lichts auf die Reduction der Kohlensäure durch die Pflanzen 164, 1095.
- Prinzhorn (A.) vgl. Kraut (K.).
- Prior (E.), Best. des Mangans 886.
- Proust, Darst. von Phosphorsink 273.
- Prüfsen (J.) vgl. Philippona (H.).
- Puchot vgl. Pierre (Ja.).
- Pütsch (A.) vgl. Westphal (C.).
- Pusch (Th.), Wasser von Alexinbad (Anhalt) 1284.
- Puscher (C.), Nachweis von Arsenik-kupferfarben 897; Schellackanstrich 1173.
- Quesneville, Schutz der Steine gegen Kryptogamen 1073.
- Quincke (G.), Wirkungssphäre der Molecularkräfte der Capillarität 29; Capillaritätsconstanten geschmolzener Körper 33.
- Rabuteau, Auffinden der Ueberchlorsäure 855.
- Rad (A. v.), Kresol 447, 452; Phloron 461.
- Radziszewski (B.), Phenyllessigsäure 570; Strohwasch 765.
- Radziszewski (B.) vgl. Henry (L.).
- Rammelsberg (C.), Beziehungen zwischen Circularpolarisation, Krystallform und Molecularconstruction 1; Krystallform des überjoda. Natriums 2; Perjodate 221; Verbindungen des Tantal und Niob 268; Tellurwismuthsilber 1190; Gadolinit (Isomorphie mit Datolith und Euklas) 1209; Labradorit 1210; Serpentin 1219; Chabasit 1222; Stilbit 1223; Turmalin 1225; Axinit 1226; Tantalit 1229.
- Rankine, Wärmeenergie von Molecularwirbeln 99.
- Ransome, Darst. künstlicher Sandsteine 1073.
- Raoult (F. M.), Einfluss des Aggregationszustandes der Metalle auf ihre electromotorische Kraft 148; elektrische Wirkung bei der Lösung von Salzen in Wasser 148; Condensation des Wasserstoffs durch Nickel 272.
- Rath (G. vom), krystallisierte Legirung von Zink und Calcium 272; Schalenblende 1194; Boulangerit 1196; Eisenglanz 1201; Wollastonit 1206; Amblystegit 1207; Kieselwismuth 1209; Zusammensetzung der Feldspathe 1209; Sanidin 1211; Oligoklas 1212; Anorthitwillinge 1212; Lasurstein 1228; Humit 1229; Vivianit 1232; Atelesthit 1249; Meteorit von Girgenti 1299.
- Rathke (B.), Merkmale von Molecularverbindungen und Werthigkeit des N, P und S 16; Selen und Selenverbin-

- dungen 209; Darst. von Selenkalium 252; Zinkäthyl 351; Best. des Selen 853.
- Rave, Sandelroth 1169.
- Rebmann vgl. Bolley (P.).
- Reeb, Einwirkung von Selenwasserstoff auf Metalllösungen 216.
- Regnault (V.), Wärmebindung bei Ausdehnung der Gase 78; Ausdehnung des Quecksilbers und Vergleichung des Luft- und Quecksilberthermometers 82; Wärmecapazität des Wassers 93.
- Reichardt (E.), Oxymalonsäure 754; Wasseranalyse 828; Trennung des Urans von der Phosphorsäure 916; Kesselstein 1027; Darst. des rothen Blutlaugensalzes 1036; Bouillontafeln, Fleischextract 1099; Gypsgehalt der Knochenkohle 1110; Polyhalit 1240.
- Reimann (M.), Anwendung von Fuchsin zum Scharlachfärben 1168; Darst. von Aldehydgrün 1164.
- Reimer vgl. Tschigianjan.
- Reindel (Fr.), basische Zinksulfate 273; wasserhaltiges Kupferoxychlorid 281; Cyaneisenverbindungen 320.
- Reinecke (A.), Tri- und Pentabrombenzoësäure 559.
- Reiner (M.), Porphyrtuff 1264.
- Reinsch (H.), Erkennung von Mehl in Chocolate 951; Weichmachen gypshaltigen Brunnenwassers 1025.
- Remsen (J.) vgl. Fittig (R.).
- Renard (A.), Entfernung des Mangans aus Zinklösungen 896; Stickstoffgehalt des Zuckerrübensaftes 1108.
- Reusch (E.), Glimmer (Körnerprobe) 1240.
- Reufs (A. E.), Barytkrystall 1238.
- Reynolds (J. E.), Sulfoharnstoff 644.
- Richard (F.) vgl. Berthelot (M.).
- Richards (R. H.), Auswaschen von chroms. Baryt 837.
- Riche (A.), Bronzen 1017.
- Richter (V. v.), Brom- und Jodbenzoësäure 557.
- Richters (E.), Sodarückstände 1047; Feuerbeständigkeit der Thone 1074; Anwendung von Fluorcalcium zur Glasfabrikation 1079; Gewichtszunahme der Kohle beim Erhitzen 1121.
- Richthofen (F. v.), goldführende Gänge Californiens 1188.
- Riecker, Best. des Santonins 945.
- Rieckher (Th.), Trennung der beiden Säuren des Arsens 872; Darst. von Chlorwasser 989.
- Riemsdyk (A. v.), Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit der Metalle 993.
- Riese (F.), Derivate des Dibrombenzols 387.
- Riefs (L.) vgl. Schultzen (O.).
- Ritthausen (H.), Maisfibrin 804; Asparaginsäure und Glutaminsäure 806.
- Rive (de la), Fluorescenz verdünnter Gase nach dem Durchgang des electrischen Funkens 169.
- Robert (E.), Schutz der Steine gegen Kryptogamen 1073.
- Roberts (W. Ch.), Palladiumwasserstoff 298.
- Robinet, Wasseranalyse 830.
- Rochleder (Fr.), Isocitronensäure 542; Rhabarber 767; Cerasus acida 778; Catechin 782.
- Rodwood, Verfälschung basisch-salpeters. Wismuths 1058.
- Röpper (C. W.) vgl. Sharples (S. P.).
- Röfslers (H.) und Wolf (C.), Darst. des Indiums 277.
- Rohde (W.), Destillation von Tribenzylamin 669.
- Romei (J.), phenyls. Kali als Reagens auf Wasser 932.
- Romel (J.), Molecularverbindungen des Phenols 427.
- Romier, Cymol und Cumol aus Steinkohlentheer 422.
- Rommier (A.), Kresol aus Campher 458.
- Roscoe (H. E.), Vanadium 289.
- Rose (G.), Tridymit 246, 1200; Verwachsungen der Glimmer 1217.
- Rosenbusch (H.), Nephelindolerit 1268.
- Rosenstiehl (A.), Toluol 397; Toluidine 680; Pseudorosanilin 693.
- Rosenstiehl und Nikiforoff, Toluidine 679.
- Rosenthal (G.), Phenol aus Oxybenzoësäure 427; Aethyloxybenzoësäure 561.
- Rosetti (F.), Ausdehnung von Flüssigkeiten durch Erwärmung 78; Dichtigkeitsmaximum von Salzlösungen 81.
- Rofs (W. A.), Löthrohrreactionen auf Kalium und Natrium 882.
- Rossel (A.), Anisaldehyd 510.
- Rossi (A.) vgl. Lieben (A.).

- Roth (J.), Petrographie (Analysen plutonischer Gesteine) 1254.
- Rotter (F.), Glimmerbronze 1171.
- Roussille, Scheideschlamm aus einer Rübenzuckerfabrik als Düngemittel 1086.
- Roussin, Chloralhydrat 504; Verfälschung des basisch-salpeters. Wis-muths 1050.
- Roussin (Z.), Best. von Dextrin und Gummi 951.
- Roux (B.), Einfluß des Chlormagne-siumgehaltes des Seesalzes auf die Qualität der damit gesalzenen Stock-fische 1040.
- Rowan (Th.), Verh. der Bessemer-flamme 1012.
- Royer (E.), Reduction der Säuren 301.
- Rüdorff (Fr.), Temperaturerniedri-gung durch Auflösen von Salzen 55; Titrierung von Schwefelcyanverbindun-gen 928.
- Rump (Chr.), Brechweinstein 539, 1058; Nachweis von Arsen 871; Ana-lyse von Bleiglätte 1055.
- Rumpf (G.) vgl. Sherer (E.).
- Rumpf (J.), Hartit 1248.
- Rundspaden (A.), Electrolyse des Wassers 150.
- Ruotte (J.) vgl. Grimaux (E.).
- Russel (W. J.), Atomgewicht des Ko-balts und Nickels 271; Analysen durch Messen entwickelter Gasvolumina 825.
- Saame (E.) vgl. Faust (A.).
- Sacc (F.), Harze 786; Unterscheidung von Harzen 965; Eigenschaften der fetten Oele 1137; Wolframfarben 1172.
- Sadebeck (A.), Kryst. der Zinkblende 1194; Zinnsteinzwillinge 1199; Mag-neteisenkrystall 1201.
- Said-Effendi, elektrische Leitfähig-keit der bisher als Isolatoren betrach-teten Flüssigkeiten 157.
- Sainte-Claire Deville (H.), Petro-leum und Steinkohlentheeröle als Heiz-mittel 1126.
- Sainte-Claire Deville (H.) und Hautefeuille (P.), Messung der explosiven Eigenschaften des Chlor-stickstoffs 130.
- Saint-Plançat, Best. des Morphins 942.
- Salet (G.), Spectrum des Schwefels 181, 844.
- Sandberger (F.), antimonhaltiger Ku-pfernickel 1190; Antimonsilber 1190; Geierit 1192; Wolfachit 1193; Mag-netkies 1194; Plagionit 1195; Sklero-klas 1196; Fahlerz 1196; Polyargyrit (Weichglaserz) 1197; Epigenit 1197; Antimonblüthe 1198; Olivenit, Wür-felerz 1235; Kalkspath- und Braun-spathgenerationen des Wenzelganges (Wolfach) 1243; Chlorsilber 1247; Pseudomorphosen nach Antimonsilber 1251; Pseudomorphosen von Braun-spath 1252; Paragenesis 1252; Ver-breitung von Apatit 1260; Erzgänge 1261; Nephelindolerit 1268; Zech-steinplattendolomit 1275; Löss 1275; Kissinger Quellen 1281.
- Sarasin (E.); Fluorescenz verdünnter Gase nach dem Durchgang des elec-trischen Funkens 168.
- Savigny vgl. Ferrouillet.
- Saytzeff (C.), Anisaldehyd 509; Verw. der Fettsäuren in Alkohole 514.
- Schacht (C.), Valeriansäure 528; Ei-weißbestimmung im Harn 981.
- Schäffer (C.) vgl. Fittig (R.).
- Schäffer (L.), Naphtolderivate 485.
- Schär (E.), Nachweis von Kupfer 898, von Blausäure 924; Unterscheidung von Rüben- und Colonialzucker 949.
- Schaffner (M.), Darst. von unter-schweifigs. Natron 1037.
- Schaper (K.), Labradorleberthran 1138.
- Scharff (F.), Albitzwillinge 1212.
- Scheibler (C.), Homologes der Aspa-raginsäure 650; Betain 659; Analyse von Gold- und Platinsalzen 918; Best. von Zucker 946; Best. des Wasser-gehalts der Stärke 949.
- Schenk (S.), Stickstoffbest. im Harn 974.
- Scheurer-Kestner (A.), Sauerstoff-best. 840.
- Scheurer-Kestner (A.) und Meunier (C.), Verbrennung der Stein-kohlen 1122; Naphtalinscharlach 1168; fossile und subfossile Knochen 1249.
- Scheurer-Rott, Krappfärberei 1159.
- Schiendl, Naphtalinscharlach 1168.
- Schiff (H.), Phosphamide 237; Amide des Salicylaldehyds 605; Arbutin 755; Amygdalin 757; Phloridzin 759; Salicin 761.
- Schinz (C.), Chemie des Hochofens 1006; Eisengewinnung 1007, 1010; Gasbereitung 1023; Wassergasapparat 1023; Brennstoffersparnis 1131.

- Schloemlich, Aceton aus Aldehyd 508.
- Schloesing (Th.), Beziehungen zwischen der Transpiration der Luftorgane und der Assimilation der Bodenbestandtheile bei Pflanzen (Tabak) 800.
- Schlosser, Unterscheidung von arabischem und Sennaargummi 953.
- Schmeltzer (M.) und Birnbaum (K.), phosphors. Harnstoff 643.
- Schmid (W.), Quecksilberchloridkette 154.
- Schmid (Werner), Wasserstoffhyperoxyd in der Luft 194.
- Schmidt (G. A.), Amidoazoxybenzol 673; Trinitroazoxybenzol 674.
- Schmidt (W.), Reactionen veränderter Albuminate 981.
- Schmitt (R.), Dreiecke zum Glühen von Platintiegeln 991.
- Schmitt (R.) und Glutz (L.), Diazoverbindungen und schweflgs. Natron 672.
- Schneider (L.) vgl. Čech (C. O.).
- Schneider (R.), Schwefelsalze 196; krystallisirte Platinverbindungen 296.
- Schneider (W. v.), Isomerieen der Valeriansäure 528.
- Schöffner und Mohr, Albuminpapier 1176.
- Schönbein (C. F.), Nachweis von Kupfer 897; Nachweis von fermentartigen Substanzen 921.
- Schönn, Aufschließen mittelst Natriums oder Kaliums 834; Nachweis von Schwefel 844; Nachweis von Schwefel 844, von Phosphor 860, von Molybdänsäure 917.
- Schorlemmer (C.), Const. der unterschwefligen Säure 206; Derivate des Propans 356; Octylverbindungen 367.
- Schrauf (A.), Zwillingeverwachsung bei Eisenglanz 1201; Labradorit 1213.
- Schröder (A.) vgl. Kraut (K.).
- Schröder (H.), Entwicklung von Gasblasen und Dampfblasen 64.
- Schröder (J.), Keimung der Schminkbohne 1093.
- Schroff (C.) vgl. Hofmann.
- Schüller (J. H.), spec. Wärme von Salzlösungen 93.
- Schützenberger (P.), hydroschweflige Säure 204; Sulfooxychlorid:  $S_2O_5Cl_2$  209; Synthese von Glucosiden 755; Aechtheit der Krappfarben 1158; Darst. von Anilinroth ohne Arsen säure 1162.
- Schützenberger (P.) und Naudin, Acetyl derivate der Kohlenhydrate 750.
- Schulatschenko (A.), Erhärtung und Todtbrennen des Cements 1072.
- Schultz (C.), Erstarrungspunkt flüssiger Mischungen 58; Gefrierpunkt des Wassers aus wässerigen Gasauflösungen 59; Löslichkeit der Nitate in Salpetersäure und Trennung von Kali- und Natronsalpeter 229.
- Schultz-Sellack (K.), Diathermanie 186.
- Schultze (C. J.), Brauneisensteinpseudomorphosen 1251.
- Schultze (M.), künstl. Tridymit 1201.
- Schultze (W.), Maisbrennerei 1113.
- Schultzen (O.), Best. des oxals. Kalks im Harn 977.
- Schultzen (O.) und Nencki (M.), Verh. von Acetamid, Lencin und Glycocol im Organismus 811.
- Schultzen (O.) und Riebs (L.), Orymandelsäure im Harn 810.
- Schulze (E.) vgl. Märker (M.).
- Schulze (F.), Best. organischer Substanz im Wasser 919; Analyse der Seife 967.
- Schwanert vgl. Limpricht.
- Schwarz (E.), Melaphyr von Peterkin 1266.
- Schwarz (H.), Darst. von salpetrig Kali als Vorlesungsversuch 194; Darst. von Phosphorwasserstoff 235; salpeters. Harnstoff und Anilin 644; Blausäurebildung 1035; Analyse von Steingutfarben 1077; Lederöl 1152.
- Schweickert (H.), spec. Gew. wässriger Glycerinlösungen 1102.
- Scivioletto (P.), Nachweis von Quecksilberflecken 918.
- Scoutetten, Weinverbesserung durch Blitz 1113.
- Secchi (P.), Verschiedenheit der Spectren unter verschiedenen Umständen 177.
- Seelhorst (G.), fluorescirende Flüssigkeiten in Geißler'schen Röhren 170; blaue Färbung der Wasserstofflampe 844; Schwefelwasserstoffapparat 989.
- Seifart (O.), Nitrodichlorphenol 434.
- Selle (A., sen.), Reagenspapier für Ammoniak 843.
- Senft, Schweißofenschlacke 1015.

# Autorenregister.

- Senfter (R.), Rothgültig 1196; Hydrotachylit 1221; vgl. Petersen (Th.).
- Senhofer (C.), Oxybenzoesulfosäure 560.
- Sestini (F.), Propionylbromid und Jodid 528; Gewürzessig 1117; vgl. auch Zavatti (A.).
- Seybel (P.), Porphyrit von Mihaleny 1263.
- Sharples (S. P.) und Röpper (C. W.), glimmerartige Mineralien von Newlin 1219.
- Shaw (Th.), Pulvergase als Motor 1061.
- Shepard (C. U.), phosphatreiche Concretionen aus Südcarolina 1233; Phosphat von Redonda 1235; Wasser von Charleston 1293; Meteorit von Auburn 1301.
- Sherer (E.) und Rumpf (G.), Prüfung des Braunnsteins 889.
- Sibson (A.), Best. der Phosphorsäure 867.
- Sidney (W. R.), Best. salpeters. und salpetrig. Verbindungen im Wasser 830.
- Sidot (Th.), Darst. und Reinigung von Schwefelkohlenstoff 243.
- Sidot, krystallisierte Metalloxyde 251.
- Siegwart (E.), lichtempfindliche Mischung für Emailphotographien 1083.
- Siemens (C. W.), Gussstahlfabrikation 1013.
- Silbermann (J.), Explosionen der Meteore 1294.
- Silliman (B.), Wollongongit 1248.
- Silliman und Kingsley, Meteor von Weston 1303.
- Silliman (B.) und Wurtz (H.), Verringerung der Lichtstärke durch Zumischung von Luft zu Leuchtgas 1134.
- Silva (B. D.), Isopropylverbindungen 526; Propylamin 666.
- Silvestri (O.), Actinalaven 1274; Fumarolengase 1278.
- Simonnet und Suquet, Zugutemachung silberhaltiger Bleierze 997.
- Simpson (W.), Albertotypie 1178.
- Sinsteden (W.), Leclanchésches Element und Selbstunterbrecher 154.
- Sirks (J.), galvanische Widerstandsbestimmung 156.
- Smith (E.), Reagens auf freie Säure 837.
- Smith (J. Denham) vgl. Tmacher (E. F.).
- Smith (J. L.), Meteorit von Co 1304.
- Smith (L.), Meteoreisen von 1303.
- Smith (M. H.) vgl. Chapman
- Smith (R. A.), Best. organisch stanz im Wasser 920.
- Smith (R. Brough), Goldstein Victoria 1187.
- Smith (R. H.), Äthyluntereol Säure 352.
- Socoloff (N.),  $\beta$ -Oxypropionsäure Urinilsäure 619.
- Sohncke (L.), Cohäsion des salzes in krystallographisch v denen Richtungen 7.
- Solommanoff (N.), Phenolstein 439.
- Sommaruga (E. v.), Kresy säure 701.
- Sonden (C. M.), Malzextract 1
- Sorby (H. C.), Jargonium 26
- action auf Thallium 912; Ent künstlicher Weinfärbung 956.
- Sorby (H. C.) und Butler Einschlüsse von Mineralien 1
- Soret (J. L.), Beleuchtung tra ter Körper 165; blaues Li Wassers 167.
- Souchay (A.), Feuchtigkeitsamorpher Kieselsäure 878.
- Span (A.), Analyse von Seif 1041.
- Spence (P.), Erhitzen von Salz auf ihren Siedepunkt vermitte serdampfs 53.
- Sperlich (A.), Balata 789.
- Spiller, Verwendung von Cac zum Aufziehen der Photogr 1180.
- Spirk (A.), Beizen von Baur webe 1153; Färben mit Krapp 1158.
- Staciewicz (Th.), Methyl 490; Synthese der Crotonsäure
- Städeler (G.), Nitroprusside 1 trirung mit Oxalsäure 935.
- Stanford (E. C. C.), Verr städtischer Düngestoffe 1086.
- Stein (W.), Schwefelkohlenst Farbstoffe der Rhamnusbeer Zucker im Krapp 798; Reac Narcotin 942; Erkennung von auf Geweben 956.



- Steinauer (E.), Bromalhydrat 505.  
 Steinbeck, Best. des Kupfers 902.  
 Stelzner, Scheelithkrystalle 1231; Pseudomorphosen nach Glaserz 1251.  
 Stenberg (S.), Spiritusgewinnung aus Flechten 1114.  
 Stenhouse (J.), Chloranil und Bromanil 443.  
 Stenhouse (J.) vgl. Mc Kean (J.) 1156.  
 Sticht, Belegen von Spiegelplatten 1083.  
 Stohmann (F.), Palmkuchen und Palmnußmehl als Viehfutter 1099.  
 Stokes, Fluorescenz des Chinins erzeugende und vernichtende Säuren 171.  
 Stolba (F.), Eisendraht als Ersatz für Platindraht 991.  
 Storer (F. H.), Oxydationen durch Salpetersäure und chlors. Kali 836.  
 Streit (G.) und Franz (B.), Darst. von Titansäure 283; Alkohol und Chlor 343; Trennung der Titansäure von Zirkonerde 915.  
 Strohecker (J. R.), Doppelsalze von Chlorkalium und Chlorblei 282.  
 Strohl (A.), Titrieren gefärbter alkalischer Flüssigkeiten 882.  
 Stromeyer (W.), Nachweis von Arsen 872.  
 Strommer (v.), Melaphyr von Bistra 1265.  
 Strüver (J.), Kryst. des Eisenkieses 1193.  
 Struve (H.), Wasserstoffhyperoxyd in der Luft 194; Bildung von schwefels. Kalk-Kali 255; künstlicher Anhydrit 255; Nachweis von Wasserstoffhyperoxyd 840; künstl. Anhydrit 1239.  
 Stuart (J.), Trennung von Pflanzen- und Thierfaser 1147.  
 Stubenrauch, Lederlöthe 1153.  
 Stur (D.), Phosphatconcretionen in Podolien 1234.  
 Suquet vgl. Simonnet.  
 Sutherland, südafrikanische Goldfelder 1188.  
 Sutton (F.), Best. der Phosphorsäure 867.  
 Swann, Fixirung von Anilinfarben 1154.  
 Szameit (F. E.), Melaphyr von Mulletto 1265.  
 Szczepanowski (S. B.) vgl. Matthiessen (A.).  
 Tabensky (C.), Entwicklungsfähigkeit für Silberbilder 1176.  
 Tabourin und Lemaire, Hämatinfabrikation 1100.  
 Tait, Bestimmung der electrischen Polarisation 153.  
 Tardieu, Nachweis von Corallin 961.  
 Tate (A.), Goldfelder von Venesuela 1188.  
 Tatlock (R. R.), Best. von Jod und Brom 857.  
 Tawildarow (N.), Xylidin 689.  
 Taylor (F.) und Harrison (W. H.), Verwendung der Zirkonerde bei Knallgasbeleuchtung 1137.  
 Terreil (A.), Löslichkeit der Mineralien in Schwefelnatrium 1182.  
 Terrel des Chênes, Weinconservirung 1112.  
 Teschemacher (E. F.) und Smith (J. Denham), Prüfung des Brausteins 888.  
 Tessié du Mothay (C.), Beleuchtung mit Knallgas 1136; Bleichen der Pflanzenfaser 1144.  
 Thélu, Kartoffelcultur 1090.  
 Thiercelin, Abscheidung von Jod aus Mutterlaugen von Salpeter 1032.  
 Thomas (E. und P.), Schwefeldarstellung 1028.  
 Thomas (E. G. P.), Schwarzfärben mit Anilin 1165.  
 Thomas, Gasbrenner 990.  
 Thompson, Metallüberzüge 1020.  
 Thomsen (J.), thermochemische Untersuchungen 106; Calorimeter 108; thermochemische Untersuchungen über Neutralisation der Salpetersäure und der Säuren im Allgemeinen 110; über die Wasserstoffsäuren des Chlors, Broms, Jods, Fluors und Cyans 113; über die Säuren des Schwefels und Selen 115; Thermoneutralität 117; Ueignbarkeit der von Favre und Silbermann mittelst des Quecksilbercalorimeters gemachten thermochemischen Bestimmungen 117; Verbrennungswärme organischer Verbindungen 129; Darstellung von seleniger Säure und Selensäure 216; neue den Platinbasen angehörige Gruppe von Doppelchloriden 292; Chloralhydrat 504.



- Thorey (E.), *Hyoscyamus niger* 780.  
 Thorpe (F. E.), *Aethylbenzol* und *Brom* 411; *Nontronit* 1220.  
 Thorpe (F. E.) und Kekulé (A.), *Aethylbenzoesäure* 560.  
 Thudichum (J. L. W.), *Lutein* 816.  
 Thudichum (J. L. W.) und Wanklyn (J. A.), *oxals. Silber*; *Tyrosinderivate* 712; *Kohlensäureentwicklung bei Stickstoffbestimmungen* 841.  
 Thyfs (J. J.), *fabrikmäßige Darst. von Kohlensäure* 1034.  
 Tichborne (Ch. R. C.), *Colophonin* 786.  
 Tieghem (Ph. van), *Kohlensäurezer- setzung bei Pflanzen* 1095.  
 Tissandier (G.), *Prüfung und Reini- gung des Wassers* 1024; *Analysen von Bleiweiß* 1057; *Melassensalze, Knochenkohle* 1110; *Prüfung von Essig auf Mineralsäuren* 1117; *Gewinnung des Palmöls in Guinea* 1189.  
 Tollens (B.), *Allylverbindungen* 888; *Siedepunktsdifferenzen* 888.  
 Tollens (B.) und Fischman, *Nach- weis von Anilin* 981.  
 Tollens (B.) und Henninger (H.), *Allylalkohol* 882.  
 Tomlinson (Ch.), *Einfluss chemisch- reiner Oberflächen* 24; *Bewegungen des Camphers auf der Wasserober- fläche* 40; *Cohäsionsfiguren von Flüs- sigkeiten* 41; *Constitution des Na- trium-sulfats in Lösungen* 51; *Sieden von Flüssigkeiten* 61; *Nichteinwirkung des Sonnenlichts auf Verbrennung* 163.  
 Torrey (J.), *Vork. von Gold in Rhine- beck* 1188.  
 Toselli, *Apparat zur Eisernerzeugung* 1118.  
 Tosh (Ed. G.), *Kohlenstoff im Roheisen* 877.  
 Totin, *Vergolderleim* 1178.  
 Triepcke (M.), *Reinigung des Wassers für Dampfkessel* 1025.  
 Trommsdorff (H.), *Wasseranalyse* 826.  
 Troost (L.) und Hautefeuille (P.), *Umwandlungswärme einiger isomerer Körper* 99; *Verbrennungswärme der Cyansäure und ihrer Isomeren* 100.  
 Truol und Brogniaux, *Löthen von Stahl und Eisen* 1014.  
 Tschermak (G.), *Berechnung der Si- licate* 1206; *Augit, Hornblende* 1206; *Zus. der Feldspathe* 1210; *Loxoklas* 1211; *Simonyit* 1241; *Augit u. s. w. als Felsgemengtheil* 1258; *Diabas von Canzacoli* 1262; *Prophyrit, Felsit- porphyr, Porphyrtuff* 1263; *Melaphyre* 1264.  
 Tschigianjanz, Fricke und Rei- mer, *Bild. von Chlorkalk* 1046.  
 Tyndall (J.), *Erscheinungen der Wol- kenbildung im Lichtstrahl* 164; *che- mische Wirkungen des Lichts und Polarisation des letzteren durch Sub- stanzen in Wolkenform* 165.  
 Ullgren (C.), *Kohlensäurebestimmungs- apparat, Schwefelwasserstoffapparat* 989; *Wasserbad* 991.  
 Ulrich, *Circularpolarisation des über- jods. Natrons* 2.  
 Ulrich (E. C. P.), *scharlachrother Ani- linfarbstoff* 1162.  
 Ulrich (G. H. F.), *Goldfeld von Mount- Tarrangower* 1188.  
 Ulrici (E.), *Best. des Kupfers* 898.  
 Unger (B.), *Seifenfabrikation* 1044.  
 Valsen (C. A.), *Capillarität von Chlor-, Brom- und Jodmetallen* 86.  
 Vandevyvere, *Erk. von Anilinfarben in Syrupen* 960.  
 Vathaire (de), *Analysen von Eisen- sorten* 1007.  
 Vial (E.), *Gasbereitung* 1023.  
 Vierordt (C.), *Messung der Stärke des farbigen Lichts* 168.  
 Vigier (F.), *Darst. von Jodwasserstoff* 221.  
 Vignon vgl. Odet 229.  
 Villari (E.), *transversaler Magnetismus des Eisens und Stahl* 159.  
 Villeneuve-Flayosc (H. de), *Be- handlung hydraulischer Kalke* 1068.  
 Vintschgau (M. v.), *Tyrosin-Queck- silberoxyd* 711; *Reaction auf Tyrosin* 984.  
 Viol und Duflot, *Bleichen von Fe- dern* 1148.  
 Vivenot (F. v.), *Mineralogie Oester- reichs und Ungarns* 1181.  
 Vogel (A.), *Flüchtigkeit des Eisen- chlorids* 268; *Oxydation von Terpen- tin* 785; *Aufnahme von Kieselerde durch Wasserpflanzen (Lemna minor)* 801; *Nachweis von Schwefelkohlen- stoff* 852; *Nachweis des Cyangehaltes des Tabakrauchs* 923, *von Alkohol in*

- Chloroform 930; Unterscheidung von Rüben- und Colonialzucker 948; Nachweis von Zucker und Dextrin 949; Verwendung alter Platintiegel 991; Zus. eines falschen Sechskreuzerstücks 1016; Berchtesgadener Steinsalz 1040; Bleigehalt der Bleiglätte 1056; Wassergehalt des Leuchtgases 1133; Rösten des Flachses 1143; Rückstand beim Auflösen des Steinsalzes 1247.
- Vogelsang und Geißler, Auftreten von Kohlensäure in Hohlräumen bei Mineralien 1184.
- Vogt (G.), Darst. von Salicylsäure 564; Kresotinsäure aus Monochlorxytol 574.
- Voit (C.), Fettbildung im Thierkörper 810.
- Volpicelli (P.), Leuchten verdünnter Gase durch electrostatische Induction 170.
- Vry (J. de), Bestimmung der Chinaalkaloide 940.
- Wagner (A.), Einwirkung von Sauerstoff auf Einfach-Schwefeleisen 267.
- Wahlforss (A.), Reten 501.
- Waldeck, Darst. von Soda aus Glaubersalz 1039.
- Wallace (V.), Zuckerraffinerie 1109.
- Wallach (O.) vgl. Hübner (H.).
- Waltenhofen (A. v.), Magnetisirbarkeit des Eisens und Stahls 159.
- Wanklyn (J. A.), Atomicität (Quantivalenz) des Natriums 13; Einw. von Chlor auf Natrium 252; Natriumäthylat und Essigäther 518, 520; Natrium und Valeriansäureäther 529.
- Wanklyn (J. A.) und Chapman (E. Th.), Auffindung von Metallspuren 880.
- Wanklyn (J. A.) vgl. Thudichum (J. L. W.).
- Warburg (E.), Einflusstönender Schwingungen auf den Magnetismus des Eisens 160.
- Ward (F. O.), Aequivalenz und Quantivalenz 14.
- Warden (C. J. H.), Schwefelwasserstoffapparat 989.
- Warren (Th. T. P. Bruce), electrischer Leitungswiderstand der Oele 158.
- Watt (Ch.) und Burgefs (H.), Bleichen des Holzzeuges 1144.
- Watts (W. M.), Kohlenstoffspectren 176.
- Weber (W.), einfacher Ausspruch des allgemeinen Grundgesetzes der electrischen Wirkung 149.
- Websky, Epiboulangerit 1198; Quarzkrystalle 1199; Granat 1214; Zeolith (aus Mandelstein des Finkenhühels bei Glatz) 1224.
- Wedding, Nomenclatur der Stahlorten 1013.
- Wegelin (G.), Fixierungsmittel 1154.
- Weidel (H.), Sandelholz 775.
- Weidenbusch, Glycerin als Weinzusatz 1102.
- Weigelt (C. H.), Patellarsäure 768.
- Weigelt vgl. Knop (W.).
- Weinhold (A.), vergleichbare Spectralscale 175.
- Weinzierl, Differenzen bei Zuckeranalysen 1109.
- Weiss (Ch. E.), Meteorit von Kräbenberg 1296.
- Weiss (E.), Verhütung von Kesselstein (Lithoreactif) 1025.
- Weiss, Getreideschälung 1103.
- Weiskopf, Eisenlack 1174.
- Weith (W.), Cyansilberammoniak 312; Rhodansilber mit Ammoniak 317; Ferrocyan Silber und Ammoniak 323.
- Weith (W.) vgl. Dossios (L.).
- Weith (W.) vgl. Merz.
- Welborn (G.), Nachweis von Blausäure 926.
- Weldon (W.), Chlorfabrikation 1031.
- Welkow (A.), Nitrocyanaphtyl 693.
- Werner (Th.), Bleichseife 1043.
- Werner, Darst. neutralen essig. Kupfers 1055; condensirte Milch 1101.
- Werther (G.), Trennung von Kobalt und Nickel 896.
- Weselsky (P.), Doppelcyanide 313; Schwefelbernsteinsäure 538.
- Weselsky (P.) vgl. Hlasiwetz (H.).
- Westphal (C.) und Pütsch (A.), Heizgas 1120.
- Wibel, Alter fossiler Knochen 1250.
- Wichelhaus (H.), moleculare Verbindungen 15; Constitution des Benzols 386; Benzolsulfamid 396; Const. der Naphthalinderivate 479; Atomicität des Natriums 519; Basen aus Orthoameisensäure 657.
- Wichelhaus (H.) vgl. Darmstädter (L.).
- Wichelhaus (H.) vgl. Martius (C. A.).
- Wicke (W.), Löfs 1275.

- Viik (F. J.), Diabas von Helsingfors, hypersthenartiger Gemengtheil aus Gabbro 1263.  
 Wild (H.), Lichtabsorption der Luft 174.  
 Wilde (P. P. de), Acetylen und Wasserstoff 384.  
 Williams (C. P.), Kryolithglas 1001.  
 Williams (Stephen), Schwefelsäure-oxychlorid 207.  
 Williams (W. M.), Phosphorgehalt des Eisens 1011.  
 Williamson, Atomtheorie 8; Atomicität des Natriums 14.  
 Willigen (van der), Brechung und Dispersion des Flint- und Kronglases, sowie des Quarzes und Kalkspaths 174.  
 Willigk (E.), Reinigung von Grubenwasser 1024; Materialverbrauch bei Beleuchtung 1132.  
 Willm (E.) vgl. Caventon (E.).  
 Winkelhofer (E.), Verhütung des Stossens siedender Flüssigkeiten 66.  
 Winkler (C. A.), Verhalten der Schwefelsäure zu den Oxyden des Stickstoffs 1006.  
 Winkler (C. C.), Bestimmung des Urans 916.  
 Winogradoff, Kreatininbestimmung im Harn 978.  
 Winter, Auffrischung alter Photographien 1180.  
 Wislicenus (J.), Aceton 514;  $\beta$ -Oxypropionsäure 538; Milchsäure aus Hydracrylsäure 534;  $\beta$ -Oxybuttersäure 535; Adipinsäure 542; Brenzweinsäure 544.  
 Witte, spec. Wärme der Luft bei constantem Volum 91.  
 Wittstein (G. C.), die Sulfide des Antimons 285; Schwefelwasserstoffbestimmung in Mineralwässern 851; Nachweis von Jod neben Brom 856; Trennung von Zink und Kupfer 902; Entdeckung künstlicher Weinfärbung 951; Bleigehalt der Bleiglätte 1056.  
 Wöhler (F.), Vorkommen von Laurit 1195.  
 Wolf (C.) vgl. Rösler (H.).  
 Wolff (J.), Melaphyr von Val Gerdone 1265.  
 Wolff (J. G.), Propylphycit 379.  
 Wolfenstein (E.), Färben von Wolle 1166.  
 Wolfekron (M. v.), Dynamit 1066.  
 Wollé (C. C. A.), Spinell von Peckskill 1201.  
 Woodbury, Reliefbilder (Photographie) 1178.  
 Woodward (C. J.), Cohäsionsfiguren von Flüssigkeiten 41.  
 Wreden (F.), Bromcamphersäure 591.  
 Wright (C. R. A.) vgl. Matthiessen (A.).  
 Wroblevsky (E.), Einwirkung von Schwefelsäure-Anhydrid auf Äthylbromid und Äthyljodid 347; Chlorschwefelsäure, Äthylbromid und Jodäthyl 347; Orthochlorbenzoesäure 558; Chlortoluidine 581; Bromtoluidin 584.  
 Wüllner (A.), Gasspectren bei steigendem Druck 178.  
 Wüstner (A.) vgl. Pfaunder (L.).  
 Wurtz (A.), Dampfdichte des Phosphorpentachlorids 77; Butylen 864; Synthese aromatischer Säuren 551; Choline 660.  
 Wurtz (H.) vgl. Silliman (B.).  
 Wyrouboff, Structur der Krystallwürfel mit Pyramidenflächen 6; Ferrocyanide 817; Cyansäureverbindungen 820.  
 Young (J. W.), Pechsteine der Insel Arran 1264.  
 Zängerle (M.), Aufbewahrung von Petroleum 1180.  
 Zaliwski, Bronzierung von Eisen 1020.  
 Zavatti (A.) und Sestini (F.), Bestimmung der Baldriansäure 935.  
 Zepharovich (V. v.), Krystallform des Ferridcyanidber-Ammoniaks 821, der Thiosinnaminverbindungen 638; Mineralogie Salzburgs 1181; Schwefel von Swosowice 1186, 1252; Ullmannit 1192; Kryst. des Eisenkieses 1194; übrindete Quarzkügelchen 1199; Sphen 1224; Anhydrit 1239.  
 Zerrenner, Diamantkrystalle 1186; Goldkrystalle 1186; Vorkommen von Blei 1189; Kryst. des Eisenkieses 1198; Kupferindig 1194; Enargit 1197; Chalcedon 1200; Hausmannit 1204; Grossular 1215; Smaragd 1215; Topas 1228; Wolfram, Ferberit 1232;

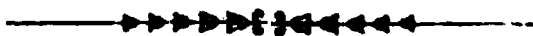
- Chlorbromsilber 1247; Markasit nach Polybasit 1251.  
Ziegler (J.), Glycolamidsäuren 650.  
Zincke (Th.), Octylverbindungen 370; Alphotoluylsäure 569.  
Zinin (N.), Benzimid 607.  
Zirkel, Mineraleinschlüsse 1185; Leucit von Oberwiesenthal 1252; Leucit als Felsgemengtheil 1259.  
Ziurek, Zinkaufnahme des Wassers 1118.  
Zöllner (A. F.), Reversionsspectroscop 175.  
Zöppritz (K.), Ableitung des Avogadro'schen Gesetzes 13.  
Zschau, Triplit (Vorkommen) 1232.  
Zschiesche (H.), Cerithasen 256.  
Zulkowsky (C.), Anilinfarbstoffe 693; Anwendung von Fuchsin zum Scharlachfärben 1163.  
Zwicke (G.) vgl. Köhler (H.).

---

## N a c h t r a g.

---

- Baeyer (A.), Kohlenhydrate und Phosphorchlorid 742.  
Dragendorff, Inulin 747.  
Dubrunfaut, Invertzucker 743.



## Sachregister.

Anal.	bedeutet	Analysen.	Pseudom.	bedeutet	Pseudomorphose.
Anw.	"	Anwendung.	Schmelzp.	"	Schmelzpunkt.
Atomw.	"	Atomwärme.	Siedep.	"	Siedepunkt.
Best.	"	Bestimmung.	Spannkr.	"	Spannkraft.
Bild.	"	Bildung.	sp. G.	"	spezifisches Gewicht.
Const.	"	Constitution.	sp. W.	"	spezifische Wärme.
Dampfsl.	"	Dampfdichte.	Umwandl.	"	Umwandlung.
Darst.	"	Darstellung.	Untersch.	"	Unterscheidung.
Eig.	"	Eigenschaften.	Unters.	"	Untersuchung.
Einw.	"	Einwirkung.	Verb.	"	Verbindung.
Erk.	"	Erkennung.	Verh.	"	Verhalten.
Krystallf.	"	Krystallform.	Vork.	"	Vorkommen.
lat. Dampfw.	"	latente Dampfwärme.	Zers.	"	Zersetzung.
lat. Schmelzw.	"	latente Schmelzwärme.	Zus.	"	Zusammensetzung.
Lösl.	"	Löslichkeit.			

Die einzeln aufgeführten Salze und zusammengezeichneten Aether stehen im Allgemeinen unter dem Namen der Säure oder des Salzbilders.

- Acetal, Vork. 508.  
 Acetamid, Verh. zu Schwefelkohlenstoff 244, 601; Verh. und Bild. 615; Verh. im Organismus 811.  
 Acetanilid, Eig. 603; Schmelzp. 667.  
 Acetylnylbenzol 423.  
 Acetohelicoïdin 764.  
 Aceton : Wärmeleitung 148; Bild. 302, 508; Verh. zu  $P_2S_5$  514.  
 Acetonin : Darst. des Oxalats 664.  
 Acetosalicylsäure 566.  
 Acetotoloylendiamin 688.  
 Acetoxylid ( $\alpha$  und  $\beta$ ) 415.  
 Acetoluid : Ortho- 676; Para- 676; Meta- 677.  
 Acetyluid 689.  
 Acetylen : Verh. zu Wasserstoff bei Einw. des electrischen Funkens unter Druck 28; Bild. 303, 336; Verh. zu Wasserstoff 384; Verh. zu Brom 384, zu Antimonchlorid 385.  
 Acetylenquecksilberverbindung  $C_2H_2Hg + HgO$  384.  
 Acetylsilber, Entzündung durch den Inductionsfunken 1065.  
 Acetylsulfosäure, Verh. zu Kali 336, 429.  
 Acetylkresol 458.  
 Acetyloessigsäure, Darst. und Verh. 535.  
 Acetylopropionsäure 522.  
 Acetyloxybenzoesäure 563.  
 Acetylphloridzin 760.  
 Acetylruß 760.  
 Acidalbumin 808.  
 Acraldehyd 506.  
 Acrolein, Verh. zu  $H_2S$  506.  
 Acrylaldehyd, Vork. 1114.  
 Adipinsäure, Bild. 542.

- Adipins. Ammoniak 543.  
 Adipins. Blei 543.  
 Adipins. Cadmium 543.  
 Adular, Zus. 1211.  
 Aepfelsäure, Lösl. 47.  
 Aether (Aethyl-), Zusammendrückbarkeit 41; Verh. des Dampfes zum Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetz 74; electriche Leitfähigkeit 158.  
 Aetherkali, Eig. 537.  
 Aethernatron, Verh. zu Haloïden 344.  
 Aetherol, Verh. 330.  
 Aetherschwefelsäure, Bild. 344.  
 Aethylacetamid 602.  
 Aethylbenzoësäure, Bild. 560.  
 Aethylbenzol, Verh. zu Brom 411.  
 Aethylbisulfidoxyd 352.  
 Aethylchinintrijodid 716.  
 Aethylcinchonintrijodid 716.  
 Aethylen, Oxydation 302; Bild. 336; Verb. mit Salpetersäure 348.  
 Aethylendimethylsulfin 353.  
 Aethylendiphenol 437, 438.  
 Aethylendiphenolsulfos. Baryum 438.  
 Aethylendiphenolsulfos. Blei 438.  
 Aethylendisulfosäure, Verh. zu Kali 336.  
 Aethyleneisenchlorür 349.  
 Aethylenkresol 458.  
 Aethylformamid 602; Bild. 618.  
 Aethylglycolsäurechlorid 531.  
 Aethylhemipinsäure 730.  
 Aethylkresol 457.  
 Aethylmalonsäure, Bild. 544.  
 Aethylmonobrombenzol 412.  
 Aethylnaphtalin 490.  
 Aethylonitrosalicylsäure 565.  
 Aethylonitrosalicyls. Baryt 565.  
 Aethylonitrosalicyls. Silber 565.  
 Aethyloxybenzoësäure, Bild. und Eig. 561, 562.  
 Aethyloxybenzoës. Ammoniak 562.  
 Aethyloxybenzoës. Baryt 562.  
 Aethyloxybenzoës. Kalk 562.  
 Aethyloxybenzoës. Natron 562.  
 Aethyloxybenzoës. Silber 562.  
 Aethyloxyphenylamin, Verh. und Const. 712.  
 Aethylparaoxybenzoësäure 457.  
 Aethylphenol 436.  
 Aethylphenolsulfos. Baryt 437.  
 Aethylpyrrol 624.  
 Aethylsalhydräthylanilid 605.  
 Aethylsalhydranilid 605.  
 Aethylsalicylsäure 564.  
 Aethylsalicyls. Baryt 564.  
 Aethylsalicyls. Blei 564.  
 Aethylsalicyls. Kalk 564.  
 Aethylsalicyls. Kupfer 564.  
 Aethylsalicyls. Silber 565.  
 Aethylselenige Säure-Salzsäure 215.  
 Aethylsenfö, Verh. zu Alkohol 629.  
 Aethylsiliciummonochlorhydrin, Verh. zu Natrium 351.  
 Aethylstrychnintrijodid 716.  
 Aethylsulfophosphorsäure 343.  
 Aethylsulfosäure, Verh. zu Kali 336; Bild. 347, 348, 518.  
 Aethylsulfos. Baryt, Zus. 347.  
 Aethylthymol 466.  
 Aethylthymolsulfosäure 471.  
 Aethylthymolsulfos. Baryt (α) 471; (γ) 472.  
 Aethylthymolsulfos. Kali (α) 471; (γ) 472.  
 Aethylunterschweflige Säure, Bild. 352.  
 Aethylunterschweflige. Baryt 352.  
 Aethylunterschweflige. Kupfer 353.  
 Aethylunterschweflige. Silber 353.  
 Aethylurethan, geschwefeltes 630.  
 Aethylurethan, halbgewefeltes 629, 630.  
 Affinität 23, in Eisenchloridlösungen 21, des Wassers zu unzerlegbaren Körpern 23.  
 Alaun, Temperaturerniedrigung durch Lösung 57; Verh. von Alaunpulver in gesättigter Alaunlösung 60.  
 Albertit, Bild. 1249.  
 Albit, Kryst., Vork. 1212.  
 Albuminpapier (für Photographie), Darst. 1176.  
 Aldehyd, Bild. 302; Vork. 502; Ueberführung in Aceton 503.  
 Aldehydgrün, Darst. 1164.  
 Aldehydin, Const. 707.  
 Alizapurin 1161.  
 Alizarin, Bild. 494; künstliches 1159; Darst. 1160.  
 Alkalimetrie 882, 883; alkalimetrische Grade 884.  
 Alkaloïde: Electrolyse 152; Superjodide 714.  
 Alkohol (Aethyl-), Zusammendrückbarkeit 41; spec. Gewichte und Contraction der Verbindungen mit Wasser 42; Verh. des Dampfes zum Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetz 72; Mischungen von Alkohol und Wasser: spec. Wärme 95; Mischungswärme, Siedep., Capillarerhebung 96; Ausdehnung, Zusammendrückbarkeit 97; Wärmeleitung 143;

- elektrische Leitfähigkeit 158; Gährung 308; Verh. zu Chlor 343; Verh. zu Chlorschwefel 344; Nachweis in Chloroform 930; Maisbrennerei 1113; Darst. aus Flechten 1114; Entfuselung 1115.  
 Alkohole, Verh. zu Phosphorsulfchlorid 343.  
 Alloxan, Verh. zu salpetriger Säure 623.  
 Alloxansäure, Verh. zu salpetriger Säure 623.  
 Alloxantin, Verh. zu salpetriger Säure 623.  
 Allylalkohol, Bild. und Eig. 382.  
 Allylbrucintriiodid 716.  
 Allyltrisulfocyanid 628.  
 Allylurethan, halbgeschwefeltes 630.  
 Alphetoluylsäureäther, Synthese 569.  
 Aluminium, Verh. zu Säuren unter Druck 26; Wärmeausdehnung 86; Darst. 1016.  
 Amblystegit, Eig. und Zus. 1207.  
 Ameisensäure, Bild. 301, 302; Vork. 515; Trennung von den Homologen 933.  
 Ameisensäureglycerinäther 382.  
 Ameisens. Bleisalze 515.  
 Ameisens. Propyl 526.  
 Amethyst, Einschlüsse 1184.  
 Amidoazobenzol, Bild. und Eig. 673.  
 Amidoazoxybenzol 673.  
 Amidobenzoësäure, Bild. 651; Verh. zu Harnstoff 653.  
 Amidocyannaphtyl ( $\alpha$ ) 693.  
 Amidohippursäure, Verh. zu Harnstoff 653.  
 Amidokörper, Verh. zu bromsalpetriger Säure 307.  
 Amidophenylpropionsäure 582.  
 Amidosäuren, Verh. zu Harnstoff 653.  
 Amidosalicylsäure, Verh. zu Harnstoff 653.  
 Amidotoluylsäure, Darst. und Eig. 572.  
 Amidotoluyls. Baryt 572.  
 Amidotoluyls. Blei 572.  
 Amidotoluyls. Kupfer 572.  
 Amidotoluyls. Silber 572.  
 Amidotrichlorbenzoësäure, Darst. und Eig. 557.  
 Amidotrichlorbenzoës. Baryt 557.  
 Ammelid, Bild 643.  
 Ammoniak: Lösl. 48; Abweichung vom Mariotte'schen Gesetz 69; Analyse 187; Oxydation 189; Verbrennung im Sauerstoff 193; Wirk. auf Phosphor 234; Reagenspapiere auf Ammoniak 843; Darst. aus Gaswasser 1026.  
 Ammoniumamalgam 228; Legirung mit Wismuth 228.  
 Amygdalin, Derivate und Const. 757.  
 Amygdalinsäure, Zus. und Derivate 758.  
 Amylalkohol, Wärmeleitung 143; Bild. 301; Darst. und Eig. 367.  
 Amylamin, Wärmeleitung 143.  
 Amylbisulfid, Verh. zu Salpetersäure 352.  
 Amylbrucintriiodid 716.  
 Amylen, Oxydation 302.  
 Amylstrychnintriiodid 716.  
 Amylsulfophosphorsäure 344.  
 Amylsulfophosphors. Baryt 344.  
 Amylsulfophosphors. Natron 344.  
 Amylthymol 466.  
 Amylthymolsulfos. Baryt 473.  
 Amylthymolsulfos. Blei 473.  
 Amylthymolsulfos. Kali 473.  
 Amylthymolsulfos. Magnesia 473.  
 Amylwasserstoff: Bild. 332, 333, 334; Verh. zu Jodwasserstoff 334.  
 Analyse: Verh. der Glas- und Porcellangefäße zu kochenden Lösungen 820; Analysen durch Messen entwickelter Gasvolumina 825; Best. des Gasgehalts im Wasser 826; Wasseranalyse 826; Aschenanalyse 833; Aufschließung vermittelt Natriums oder Kaliums 834; Oxydationen durch Salpetersäure und chlors. Kali 836; Reagens auf freie Säure 837; Ermittlung des Alters von Schriftzügen 838.  
 Andesit, Zus. 1217.  
 Anethol 465.  
 Angelicasäure, Reduction zu Baldriansäure 529.  
 Angelin 773.  
 Anhydrit, künstlicher 255; Darst. 1239; Zus. 1239.  
 Anilin, Reinigung 603; Nachweis 931.  
 Anilinblau, Nachweis 956.  
 Anilinfarben: Nachweis in Syrupen 960; Darst. 1162; Scharlach 1162; Roth ohne Arsensäure 1162; Anwendung von Fuchsin zum Scharlachfärben 1163; Aldehydgrün, Darst. 1164; Färben mit Jodgrün 1164; Anilingrau 1165; Anilinschwarz 1165; Blau 1167; Lydin 1167; Marron, Vesuvin 1168.  
 Anilinfarbstoffe, Const. 693.  
 Anilingrün, Darst. und Const. 694.  
 Anisaldehyd, Verh. zu Natrium 509; Darst. und Verh. 510.

- Anisumin 512.  
 Anishydranilid 608.  
 Anisoin 510.  
 Anispinakon 509.  
 Anisuraminsäure 656.  
 Anisuramins. Kalk 657.  
 Anisylnitrid 612.  
 Anol 465.  
 Anorthit, Vork. 1212.  
 Anthracen 491; Verh. zu Chromsäurechlorid 338; Gewinnung 1160.  
 Anthracenbihydrat 491.  
 Anthracencarbonsäure, Darst. und 600.  
 Anthracencarbons. Baryt 600.  
 Anthracencarbons. Silber 600.  
 Anthracenhexahydrat 491.  
 Anthrachinon 493.  
 Anthranilsäure, Verh. zu Cyan 651.  
 Antimon: Wärmeausdehnung 86; Tönung von Zinn 915; Zugutemachung 995.  
 Antimonblüthe, Vork. 1198.  
 Antimonoxid 1014.  
 Antimonoxyd, Kryst. und spec. G 284; Darst. 285.  
 Antimonsilber, Eintheilung und 1191.  
 Antimonwasserstoff, Verh. zu Chlor 286.  
 Apatit, Zus. und Eig. 1232.  
 Apomorphin, Darst. und Eig. 723.  
 Aquamarin, Einschlüsse 1182.  
 Arabin, Acetyl-derivate 751.  
 Aräometer nach Beaumé 44.  
 Arbutin, Derivate und Const. 756.  
 Argyrammoniumrhodanid 316.  
 Arnica montana, Inulingehalt 747.  
 Arsen: Wärmeausdehnung 85; N. weis 869.  
 Apparate: zu Versuchen über den Einfluß des Drucks auf chemische Vorgänge 25; Pyknometer 43; Aräom. 44; Apparat zur Verdampfung u. niedrigerem Druck 67; zum Erhitzen größerer Mengen von Flüssigkeiten über ihren Siedepunkt 68; zu Versuchen über das Verh. der Dämpfe zum Mariotte'schen und G. Lussac'schen Gesetze 71; Verh. d. des Luft- und Quecksilberthermometers 82; Calorimeter 117; Ungenauigkeit des Quecksilbercalorimeters 117; Pyrometer 134, 998; Voltmeter 153; galvanische Batterie



- Atractylsäure 777.  
Atractyls. Kali, Vork. 777.  
Atropa belladonna, Atropingehalt 781.  
Atropin, Best. 945.  
Atropinpentajodid 716.  
Atropintriiodid 716.  
Augit, Const. 1206.  
Augitporphyr, Zus. 1266.  
Ausdehnung von Gasen 78, von Flüssigkeiten 78; Wärmeausdehnung fester Körper 88.  
Avogadro'sches Gesetz: Ableitung aus der Grundvorstellung der mechanischen Gastheorie 11; Ableitung 13.  
Azulmin (Azulmsäure) 310.
- Babingtonit, Zus. und Eig. 1215.  
Balata, Zus. 789.  
Baryt, Best. von Baryt, Strontian und Kalk 885; Darst. aus Schwerspath 1045; Hemimorphismus 1238.  
Basalt, Verh. zu Wasser 1258; Zus. 1269; Genesis 1270; basaltische Laven 1270.  
Baumwolle, Verh. zu Phosphorchlorid 742; Gehalt an Phosphorsäure 800.  
Baumwollsamensöl, Verh. 1137.  
Bebeerin 739.  
Beleuchtung: Beleuchtungsflüssigkeit für Lampen mit Sauerstoffzufuhr 1022; Herstellung von Kalk-, Magnesia- und Chlormagnesiumcylindern für die Knallgasflamme 1023; Anwendung wasserstoffreichen Gases 1023; Wassergas 1023; Materialverbrauch 1132; Gasbeleuchtung 1133; Normalflamme 1136; Knallgasbeleuchtung 1136.  
Benzilsäure, Darst. und Verh. 599.  
Benzimid, Verh. zu Wasser 607.  
Benzin, elektrische Leitfähigkeit 158.  
Benzkreatinin 652.  
Benzoësäure, Lösl. 47; Verh. zu Brom 557, zu Jod 557; Oxydation 578.  
Benzoës. Aethyl, Synthese 551;  
Benzoës. Benzyl, Vork. 580.  
Benzoës. Isopropyl 527.  
Benzoës. Octyl 371.  
Benzoës. Silber, Verh. zu Brom 308.  
Benzoïn, Verh. zu Wasserstoff 498.  
Benzol, Const. 328, 386; Verh. zu Chromsäurechlorid 337.  
Benzoldisulfosäure 395.  
Benzoldisulfos. Baryt 395.  
Benzoldisulfos. Blei 395.  
Benzoldisulfos. Kalk 395.  
Benzoldisulfos. Kupfer 395.  
Benzoldisulfos. Zink 395.  
Benzolsulfamid, Verh. zu Phosphorchlorid 396.  
Benzonitrilamin, Verh. zu salpetriger Säure 668.  
Benzophenid, Bild. 440.  
Benzoylkresol ( $\alpha$ ) 448; ( $\beta$ ) 450; ( $\gamma$ ) 452.  
Benzoylnaphtol ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) 489.  
Benzoylphenolsulfos. Baryum ( $\gamma$ ) 440.  
Benzoylphenolsulfos. Kalium ( $\gamma$ ) 440.  
Benzoylsalicylsäurenitril 616.  
Benzoylthymol 467.  
Benzoylthymolsulfos. Kali ( $\alpha$ ) 473; ( $\gamma$ ) 474.  
Benzoylthymolsulfos. Baryt ( $\alpha$ ) 474.  
Benzoylthymolsulfos. Kalk ( $\alpha$ ) 474.  
Benzoylthymolsulfos. Blei ( $\alpha$ ) 474.  
Benzoylthymolsulfos. Magnesia ( $\alpha$ ) 474.  
Benzoylthymolsulfos. Silber ( $\alpha$ ) 474.  
Benzylalkohol, Darst. 579; Vork. 580.  
Benzylamin, gechlortes 672.  
Bergkrystall, Einschlüsse 1184.  
Berlinerblau, Nachweis 956, 960.  
Bernsteinsäure, Lösl. 46; Bild. 521, 549.  
Bernsteins. Isopropyl 527.  
Bernsteins. Silber, Verhalten zu Brom 304.  
Beryll, Zus. 1216.  
Beryllium, Atomgewicht 256.  
Betaïn (Oxneurin) 659.  
Bichloreuxanthon 599.  
Bichlorsulfobenzid 397.  
Bier, Erkennung fremder Bitterstoffe 953.  
Bittermandelöl, Bild. 337.  
Blei, Wärmeausdehnung 86; Best. von Spuren anderer Metalle neben Blei 906; Schmelzp. und Flüchtigkeit 993; Gewinnung 994; Analyse von Weichbleien 996; Verarbeitung silberhaltiger Bleierze 997; Entsilberung mittelst Zink 997; Vork. 1189.  
Bleiglätte, Metallgehalt 1055.  
Bleiweiß, Darst. 1056; Silbergehalt des bräunlichen Bleiweißes 1057; Zus. 1057.  
Blut, Nachweis von Schwefelcyanverbindungen 928; Blutpigmente 983.  
Blutalbumin, Darst. 1101.  
Blutfibrin, Verh. 804.  
Blutpigmente, Verh. 983.  
Bodenkunde, Absorptionsvermögen 1084.  
Borax, Darst. 1041.  
Boraxweinstein 541.

- Borneocampher, Verh. zu Jodwasserstoff 334.  
 Boronatrocalcit, Zus. 1237.  
 Borsäure, Verh. zu Weinsäure 540; Gewinnung 1198.  
 Bors. Kupferoxyd-Ammoniak 281.  
 Bors. Natron, Verh. zu Kupfervitriol 281.  
 Bors. Zinkoxyd 275.  
 Bors. Zinkoxyd-Ammoniak 275.  
 Borweins. Baryt 540.  
 Borweins. Kali 540.  
 Borweins. Kalk 540.  
 Borweins. Natron 540.  
 Bouillontafeln, Zus. 1099.  
 Brauneisensteinpseudomorphosen 1251, 1252.  
 Braunkohle, Zus. 1120.  
 Braunspathgenerationen des Wenzelganges 1243.  
 Braunstein, Prüf. 888.  
 Brechweinstein, Doppelverbindungen mit salpeters. Salzen 539; Darst. 539, 1058.  
 Brennöle, Reinigung 1139.  
 Brennstoffe : Holzgas 1120; Wasser-, Aschen-, Schwefelgehalt, Bleireduktionsvermögen von Braunkohlen 1120; Gewichtszunahme der Stein- und Holzkohlen beim Erhitzen 1120; Verbrennung der Steinkohlen 1122; Verwendung von Petroleum und schweren Steinkohlentheerölen zur Heizung 1126; Verwendung flüssiger Brennstoffe zum Erhitzen von Panzerplatten 1131; Brennstoffersparnis 1131.  
 Benzweinsäure, Bild. 544.  
 Brewsterit, Const. 1223.  
 Brocate 1171.  
 Brom, Lösl. 48; Verh. zu Siliciumwasserstoff 248; Nachweis und Bestimmung im Harn 855; Best. von Jod und Brom 857.  
 Bromacettoluidin 684;  
 Bromacetyl, Wärmewirkung bei Zers. durch Wasser 127.  
 Bromäthyl, Wärmeleitung 143.  
 Bromäthylen, Verh. zu Schwefelsäureanhydrid 347, zu Chlorschwefelsäure 347, zu Methylsulfür 353.  
 Bromäthylenbromid, Bild. und Eigensch. 516.  
 Bromäthylenstrychnintriiodid 716.  
 Bromäthylphenyl 393.  
 Bromäthylsulfosäure, Bild. 347, 348.  
 Bromäthylsulfos. Baryt 347, 348.  
 Bromäthylsulfos. Blei 347.  
 Bromalhydrat 505.  
 Bromallyl 383.  
 Bromamidobenzol 666.  
 Bromamyl, Darst. und Eig. 367.  
 Bromanil, Darst. und Verh. 444.  
 Bromanilin, Derivate 667.  
 Brombenzol, Ueberführung in Anilin 666.  
 Brombenzolsulfosäure 393, 394.  
 Brombenzolsulfos. Baryt 394.  
 Brombenzolsulfos. Blei 394.  
 Brombenzolsulfos. Kali 394.  
 Brombenzolsulfos. Kalk 394.  
 Brombenzolsulfos. Kupfer 394.  
 Brombenzolsulfos. Zink 394.  
 Brombenzyl, Verh. zu Chorkohlensäureäther 552.  
 Brombuttersäure ( $\alpha$  und  $\beta$ ), Darst. und Verh. 544.  
 Brombutyl 363.  
 Brombutyryl, Wärmewirkung bei Zersetzung durch Wasser 128.  
 Bromcadmium, Capillarität 36.  
 Bromcamphersäureanhydrid 591.  
 Bromcyan ( $Cy_2Br_2$ ), Darst. und Eig. 312.  
 Bromdichlorhydrin, Verh. 379.  
 Bromhydranil 444.  
 Bromjodsilicium ( $8Br_2J$ ) 250.  
 Bromkalium, Capillaritätsconstante 35; Capillarität 36; Diathermansie 137; Befreiung von Jod 1035.  
 Brommetalle, Capillarität 36; Verh. zu übermangans. Kali 217.  
 Bromnatrium, Capillaritätsconstante 35.  
 Bromnitrobenzoesäure, Bild. 558.  
 Bromnitrobenzol 666.  
 Bromnitrophenyllessigsäure 570.  
 Bromoctyl 371.  
 Bromphenylpropionsäure 583.  
 Bromphenylsenföl 668.  
 Bromphtalsäure, Bild. und Eig. 575.  
 Bromphtals. Aethyl 576.  
 Bromphtals. Baryt 576.  
 Bromphtals. Blei 576.  
 Bromphtals. Kali 576.  
 Bromphtals. Kalk 576.  
 Bromphtals. Kupfer 576.  
 Bromphtals. Silber 576.  
 Brompropionsäure ( $\alpha$ ), Verh. zu Silber 543.  
 Brompropionyl 528.  
 Brompropyl, Darst. und Eig. 359.  
 Bromsalpetrige Säure, Const. 307.  
 Bromsilber, Capillaritätsconstante 35; Diathermansie 137.

- Bromtoluol, festes 407.  
 Bromtoluolsulfosäure, Bild. 405.  
 Bromtoluolsulfos. Baryt 406.  
 Bromvaleriansäure 804.  
 Bromwasserstoffsäure, thermochemische Untersuchung über Neutralisation derselben 113.  
 Bromwasserstoffs. Acetonitril 615.  
 Bromwasserstoffs. Benzonitril 615.  
 Bromwasserstoffs. Chlordibenzylamin 671.  
 Bromwasserstoffs. Dixylylamin 691.  
 Bromwasserstoffs. Propionitril 615.  
 Bromwasserstoffstyrol 412.  
 Bronze, Wärmeausdehnung 85.  
 Bronzen: Zus. einer pompejanischen Bronze 1016, eines falschen Sechlers 1016, von Klingeln 1016; Dichtigkeit und Härte 1017; Darst. türkischer und chinesischer Bronze 1017; Herstellung einer Patina auf Bronzen 1019; Bronzierung von Eisen 1020.  
 Brucin, Nachweis 944.  
 Brucit, Vork. 1205.  
 Brunnenkresse, Oel 634.  
 Buchenholztheerkreosot, Bestandtheile 460.  
 Buttersäure, Bild. 308, 711; Vork. 515.  
 Butters. Butyl 524.  
 Butters. Isopropyl 526.  
 Butters. Propyl 524.  
 Butylalkohol, Wärmeleitung 143.  
 Butylalkohol (Aethylmethylcarbinol), Darst. und Eig. 366.  
 Butylalkohol (Gährungs-), Eig. 362; Verw. in tertiären Butylalkohol 364.  
 Butylalkohol (normaler) 361.  
 Butylalkohol (tertiärer), Darst. 364.  
 Butylcarbylamin 619.  
 Butylen, Bild. und Siedep. 364, 365; Verh. zu unterchloriger Säure 365.  
 Butylenchlorhydrin, Bild. 365; Eig. 366.  
 Butylquecksilber 363.  
 Butylsenföhl 634.  
 Butyraldehyd, Siedep. 362.  
 Butyron, Verh. zu Wasserstoff 513.  
 Buxin, Darst. und Eig. 738.  
 Buxoflavin 740.  
 Cadmium, Wärmeausdehnung 86; Schmelzp. und Flüchtigkeit 993.  
 Cadmiumlegirung für Stereotypdruck 1016.  
 Cadmiumoxyd, krystallisirtes 251.  
 Calcium, krystallinische Legirung mit Zink 272.  
 Calorimeter 108; Ungenauigkeit des Quecksilbercalorimeters 117.  
 Camphen, Oxydation 302; Reduction 333.  
 Camphene, Const. 334, 335.  
 Campher, Bewegungen auf der Wasseroberfläche 40; Bild. 302; Verh. zu Jodwasserstoff 334, zu Phosphorsulfid 422, zu Chlorzink 458.  
 Camphersäure, Verh. zu Jodwasserstoff 335; Const. 335; Verh. zu Brom 591.  
 Canaubawachs, Zus. 784.  
 Cannabis indica, Extract 789.  
 Caoutchouc, Reduction mit Jodwasserstoff 334; Vulcanisirung 1130.  
 Capillarität: Wirkungssphäre der Molecularkräfte ders. 29; Capillaritätsercheinungen 32; Capillaritätsconstanten geschmolzener Körper 33; Capillarität von Chlor-, Brom- und Jodmetallen 36; Capillarwirkungen bei Gasentbindungen 37.  
 Capronamid 603.  
 Capronsäure, Bild. 308, 368, 373; Vork. und Eig. 372; Vork. 515.  
 Caprons. Baryt 372.  
 Caprons. Kalk, 372.  
 Caprons. Octyl, Vork. und Eig. 372.  
 Caprons. Silber 372.  
 Caprylsäure, Bild. und Eig. 369.  
 Carbacetoxylsäure, Bild 533.  
 Carbaminsäure-Phenol 429.  
 Carbodiphenyldiamin 633.  
 Carbodiphenyltoluyltriamin 633.  
 Carbonaphtolsäure ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) 488.  
 Carbonate, rhomboëdrische, Const. 1242; Zus. 1245; Lösl. und Zersetzbarkeit durch Wasser 1256.  
 Carbotriphenyltriamin 632.  
 Carbotritoluyltriamin 633.  
 Carboxycinchoninsäure 720.  
 Carboxycinchoninsäure - Chloroplatinat 721.  
 Carboxycinchonins. Baryt 721.  
 Carboxycinchonins. Kupfer 721.  
 Carboxycinchonins. Silber 721.  
 Carboxylnaphtalin ( $\beta$ ) 481.  
 Carbylamine, Bild. 305; Verh. zu Säuren 617.

- Carlina acaulis**, Inulingehalt 747.  
**Carlinsäure**, Vork. und Eig. 777.  
**Carlins. Kali** 777.  
**Catechin**, Const. 782.  
**Cellulose**, Acetylderivate 750.  
**Cement**, Zus. 1069; Wasserbest. 1071; Todtbrennen 1072.  
**Cementsteine**, Zus. 1069.  
**Cerasus acida**, Bestandtheile der Blätter 778.  
**Ceritbasen**, Trennung und Eig. einiger Salze 256.  
**Ceroxyduloxyd**, Verh. zu Schwefelsäure 259.  
**Cerotin**, Vork. 784.  
**Chabasit**, Zus. 1222; Vork. 1224.  
**Chalcedon** von Beechworth 1200, von Trestyan 1200.  
**Chamoisit**, Vork. und Zus. 1222.  
**Chinaalkaloide**, Best. 940.  
**Chinin**, Fluorescenz des Chinins erregende und vernichtende Säuren 171; Verh. zu übermangans. Kali 718.  
**Chinolin** (Cinchonin-Chinolin), Eig. 707.  
**Chiratin**, Darst. und Eig. 771.  
**Chiratogenin** 772.  
**Chlor**, Verh. mit Wasserstoff bei Lichtabschluß durch Erhitzen 24; Absorptionsspectrum 182.  
**Chlor**, Fabrikation 1031.  
**Chloracettoluid** 681.  
**Chloracetyl**, Wärmewirkung bei Zers. durch Wasser 126; Bild. 307.  
**Chloracetylen**: Acetylenchlorür  $C_2H_2Cl_2$  385; Acetylenchlorid  $C_2H_2Cl_4$  385; Monochloracetylenchlorid  $C_2HCl \cdot Cl_2$  386.  
**Chloräthylchlorid**, Verh. zu schweflign. Natron 349.  
**Chloräthylen**, Verh. zu Kalium 346.  
**Chloräthylen** ( $C_2H_4Cl_2$ ), Diathermansie 137; Verh. zu Schwefelsäure 337; Bild. 345;  
**Chloräthyliden** ( $C_2H_4Cl_2$ ), Verh. zu Schwefelsäure 337.  
**Chloräthylsulfosäure**, Bild. 943.  
**Chloräthylsulfos.** Natron 349.  
**Chloral**, Verhalten zu Phosphorchlorid 505.  
**Chloralalkoholat**, Bild. 504.  
**Chloralhydrat**, anästhesirende Wirkung 504.  
**Chloralkalien**, Zerlegung durch überhitzten Wasserdampf 1035.  
**Chlorallyl** 383; gechlortes ( $C_3H_4Cl_2$ ) Verh. zu Schwefelsäure 337.  
**Chloramidophenol** 432.  
**Chlorammonium**, Temperaturemniedrigung durch Lösung 57; sp. W. der Lösungen 94; Dampfspannung und Verdampfungswärme 132.  
**Chloranethol** 465.  
**Chloranil**, Darst. 443.  
**Chloranilin**, Darst. und Farbstoffe daraus 1161.  
**Chloranilsäure**, Darst. 443; Verh. 444.  
**Chloranils. Aethyl** 443.  
**Chloranils. Natron** 443.  
**Chlorantimon** ( $SbCl_3$ ), Verh. zu Phosphorwasserstoff 236, zu Antimonwasserstoff 286.  
**Chlorantimon** ( $SbCl_5$ ), Verh. zu Phosphorwasserstoff 235; zu Siliciumwasserstoff 248.  
**Chlorbaryum**, Capillaritätsconstante 35.  
**Chlorbenzol**, Verh. zu Schwefelsäure 337.  
**Chlorbenzonitril**, Bild. 669.  
**Chlorbenzoyl**, Bild. 307.  
**Chlorbenzyl**, Bild. 669.  
**Chlorbei**, Doppelsalze mit Chlorkalium 282.  
**Chlorbromkohlenstoff** ( $CCl_2Br$ ), Bild. 342.  
**Chlorbromsilber**, Vork. 1247.  
**Chlorbuttersäurealdehyd** 507.  
**Chlorcadmium**, Capillarität 36.  
**Chlorcäsium-Zinnchlorid** 282.  
**Chlorcalcium**, Capillaritätsconstante 35; Temperaturemniedrigung durch Lösung 57.  
**Chlordidym**, Eig. 259.  
**Chlordinitrophenol** ( $\alpha$  und  $\beta$ ) 433.  
**Chlordinitrophenolammonium** ( $\beta$ ) 433.  
**Chlordinitrophenolbaryum** ( $\alpha$  und  $\beta$ ) 433.  
**Chlordinitrophenolsilber** ( $\alpha$  und  $\beta$ ) 433.  
**Chloreisen** (Eisenchlorid), Affinität in den Lösungen 21; Flüchtigkeit 268.  
**Chloreisen** ( $Fe_2Cl_6$ ), Darst. und Eig. 267.  
**Chlorgold**, ( $AuCl_3$ ), Verh. 291, zu schwefliger Säure 292.  
**Chlorige Säure** 217.  
**Chlorjod** ( $JCl$ ), Verh. zu Siliciumwasserstoff 248.  
**Chlorjodäthylen** 345.  
**Chlorjodbutylen**, Bild. 365.  
**Chlorjodtoluol** 684.  
**Chlorkalium**, Capillaritätsconstante 35; Capillarität 36; Zusammendrückbarkeit der Lösungen 41; Temperatur-

- erniedrigung durch Lösung 57; sp. W. der Lösungen 94; Zers. durch Eisen an feuchter Luft 252.  
Chlorkalium, Kalisalze von Kalusz 1089.  
Chlorkalk, Titrierung 853; Darst. 1046.  
Chlorkohlenoxyd, Verh. zu Ammoniak 642.  
Chlorkohlensäureäther und Natriumsulfid 514.  
Chlorkohlenstoff (Dreifach-,  $C_3Cl_4$ ), Diathermansie 137; Darst. 339.  
Chlorkohlenstoff (Bichlorid), Wärmeleitung 143.  
Chlorkresyl ( $C_7H_7Cl$ ) 454.  
Chlorkupfer ( $CuCl$ ), Verh. 280.  
Chlorlanthan, Eig. 259.  
Chlorlithium, Capillaritätsconstante 85.  
Chlormesitylensäure 419.  
Chlormesitylensäure Baryt 419.  
Chlormesitylensäure Kalk 419.  
Chlormetalle, Capillarität 36; Verh. zu übermangans. Kali 217.  
Chlormethylen ( $CH_2Cl_2$ ), Darst. und Eig. 342.  
Chlornatrium, Capillaritätsconstante 35; Temperaturerniedrigung durch Lösung 57; Dichtigkeitsmaximum und Gefrierpunkt der Lösungen 81; spec. W. der Lösungen 94; Zers. durch Eisen an feuchter Luft 252.  
Chlornioh, Eig. 288.  
Chlornitrophenol 431.  
Chlornitrophenoläthyl 432.  
Chlornitrophenolammonium 432.  
Chlornitrophenolbaryum 432.  
Chlornitrophenolnatrium 432.  
Chlornitrophenolsilber 432.  
Chlorocodid, Bild. und Eig. 725.  
Chloroctyl 368, 369, 371.  
Chloroform, Verh. des Dampfs zum Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetz 73; Diathermansie 137; Wärmeleitung 143; Nachweis 929, von Alkohol im Chloroform 980.  
Chloroxytoliden 497.  
Chlorphenolsulfosäure 442.  
Chlorphenolsulfos. Kali 442.  
Chlorphosphor ( $PCl_3$ ), Einw. von Phosphorwasserstoff 235, von Siliciumwasserstoff 248, von Antimonwasserstoff 286.  
Chlorphosphor ( $PCl_5$ ), Einw. von Phosphorwasserstoff 235, von Siliciumwasserstoff 248, von Antimonwasserstoff 286.  
Chlorphtalyl (Phtalsäurechlorid), Verh. zu Eisessig und Magnesium 301.  
Chlorplatin ( $PtCl_2$ ), Einw. von schwefliger Säure 293.  
Chlorpropyl, Bild. 356; Siedep. 359.  
Chlorpropylen, Bild. 357.  
Chlorsäure, Nachweis 855.  
Chlorsalicylaldehyd, Bild. 607.  
Chlorsalicylsäure, Bild. 509.  
Chlors. Baryt, Darst. 254.  
Chlors. Kali, Lösl. in verschiedenen Lösungen 53.  
Chlorschwefel ( $S_2Cl_2$ ), Diathermansie 137; Verh. zu Siliciumwasserstoff 248.  
Chlorschwefelsäure, Verh. zu Schwefelkohlenstoff 244.  
Chlor Silber, Capillaritätsconstante 35; Diathermansie 137; Vork. 1247.  
Chlorsilicium ( $Si_2Cl_6$ ) 251.  
Chlorstickstoff, Messung der explosiven Eigenschaften 130.  
Chlorstrontium, Capillaritätsconstante 35.  
Chlortantal, Eig. 288.  
Chlortoluidin, Darst. und Farbstoffe daraus 1161.  
Chlortoluol, Verh. zu Schwefelsäure 564.  
Chlortoluolsulfosäure 406.  
Chlorvalerianyl (Valeriansäurechlorid), Verh. zu Natriumamalgam und Oxalsäure 301.  
Chlorvanadium ( $VCl_3$ ,  $VCl_4$ ), Darst. und Eig. 289.  
Chlorwasser, Darst. 989.  
Chlorwasserstoffsäure, thermochemische Untersuchungen über Neutralisation derselben 110, 113; Verbindungswärme mit Kali 127; Electrolyse 186.  
Chlorwasserstoffs. Aethylcarbylamin 618.  
Chlorwasserstoffs. Aethylenoxyd, Verh. zu Anilin und Toluidin 662.  
Chlorwasserstoffs. Amidoazobenzol 673.  
Chlorwasserstoffs. Amidoazoxybenzol 673.  
Chlorwasserstoffs. Amidoazoxybenzol-Platinchlorid 674.  
Chlorwasserstoffs. Amidophenylpropionsäure 582.  
Chlorwasserstoffs. Apomorphin 725.  
Chlorwasserstoffs. Benz kreatinin - Platinchlorid 658.  
Chlorwasserstoffs. Betaïn 660.  
Chlorwasserstoffs. Betaïn - Goldchlorid 660.  
Chlorwasserstoffs. Bromtoluidin 685.  
Chlorwasserstoffs. Buxin - Platinchlorid 740.

- Chlorwasserstoffs. Chloramidophenol 432.  
 Chlorwasserstoffs. Chlorbenzylamin 672.  
 Chlorwasserstoffs. Chlorbenzylamin - Platinchlorid 672.  
 Chlorwasserstoffs. Chlordibenzylamin 671.  
 Chlorwasserstoffs. Chlorocodid 725.  
 Chlorwasserstoffs. Chlorocodid - Platinchlorid 726.  
 Chlorwasserstoffs. Chlortoluidin 681, 682, 683.  
 Chlorwasserstoffs. Chlortribenzylamin 671.  
 Chlorwasserstoffs. Cumonitrilamin 698.  
 Chlorwasserstoffs. Cumonitrilamin-Platinchlorid 698.  
 Chlorwasserstoffs. Cumylamin 692.  
 Chlorwasserstoffs. Cumylamin-Platinchlorid 692.  
 Chlorwasserstoffs. Cytisin 732.  
 Chlorwasserstoffs. Cytisin - Goldchlorid 732.  
 Chlorwasserstoffs. Cytisin - Platinchlorid 732.  
 Chlorwasserstoffs. Diglycolamidsäure, Bild. 650.  
 Chlorwasserstoffs. Dipyridin 705.  
 Chlorwasserstoffs. Dipyridin-Platinchlorid 705.  
 Chlorwasserstoffs. Dipyridin-Zinkchlorid, 705.  
 Chlorwasserstoffs. Divinytoluylenamin 668.  
 Chlorwasserstoffs. Dixylylamin 691.  
 Chlorwasserstoffs. Dixylylguanidin-Platinchlorid 689.  
 Chlorwasserstoffs. Emetin 742.  
 Chlorwasserstoffs. Hyoscyamin 781.  
 Chlorwasserstoffs. Metatoluidin 677.  
 Chlorwasserstoffs. Methylcarbylamin 618.  
 Chlorwasserstoffs. Nornarcotin 727.  
 Chlorwasserstoffs. Orthodichloramidophenol 435.  
 Chlorwasserstoffs. Oxamylamin - Platinchlorid 661.  
 Chlorwasserstoffs. Paramidobenzonitril 614.  
 Chlorwasserstoffs. Paramidobenzonitril-Platinchlorid 614.  
 Chlorwasserstoffs. Paramidophenyllessigsäure 571.  
 Chlorwasserstoffs. Picolin - Goldchlorid 706.  
 Chlorwasserstoffs. Picolin - Platinchlorid 706.  
 Chlorwasserstoffs. Propylamin - Platinchlorid 666.  
 Chlorwasserstoffs. Ratanhin 775.  
 Chlorwasserstoffs. Ratanhin - Platinchlorid 775.  
 Chlorwasserstoffs. Rhoegenin 722.  
 Chlorwasserstoffs. Sanguinarin 735.  
 Chlorwasserstoffs. Sanguinarin - Platinchlorid 736.  
 Chlorwasserstoffs. Terpentinöl, Verb. zu Jodwasserstoff 334.  
 Chlorwasserstoffs. Triäthylammelin-Platinchlorid 649.  
 Chlorwasserstoffs. Triäthylguanidin-Platinchlorid 647.  
 Chlorwasserstoffs. Triäthylmelamin-Platinchlorid 648.  
 Chlorwasserstoffs. Triglycolamidsäure, Bild. 650.  
 Chlorwasserstoffs. Trixylylamin 690.  
 Chlorwasserstoffs. Trixylylamin - Platinchlorid 690.  
 Chlorwasserstoffs. Tyrosin - Platinchlorid 712.  
 Chlorwasserstoffs. Vinyloxäthyltoluylamin 663.  
 Chlorwasserstoffs. Vinyltoluidin - Platinchlorid 663.  
 Chlorwasserstoffs. Xylylamin 691.  
 Chlorwasserstoffs. Xylylamin-Platinchlorid 692.  
 Chlorwasserstoffs. Xylylamin - Quecksilberchlorid 692.  
 Chlorzinn ( $\text{SnCl}_4$ ), Diathermannie 137; Verb. zu Phosphorwasserstoff 236, zu Siliciumwasserstoff 248, zu Antimonwasserstoff 286.  
 Chlorzinn ( $\text{SnCl}_2$ ), Wirkung von Zinnchlorür und schwefliger Säure 912; Aufbewahrung 912.  
 Chocolate, Nachweis von Mehl 951.  
 Cholepyrrhin, Oxydation 818.  
 Cholesterin, Vork. 789.  
 Choletelin, Bild. und Eig. 817.  
 Chrom, Darst. 268.  
 Chromalaun, Verwerthung der Chromallunrückstände 1055.  
 Chromeisen, Zus. 1203.  
 Chromoxyd, krystallisirtes 251; Verb. mit Magnesia 893.  
 Chroms. Buxin 740.  
 Chroms. Cadmiumoxyd 270.  
 Chroms. Kobaltoxydul 271.  
 Chroms. Kupferoxyd 269.  
 Chroms. Kupferoxyd-Kali 270.  
 Chroms. Manganoxydul 271.  
 Chroms. Nickeloxydul 271.  
 Chroms. Quecksilberoxyd 269.  
 Chroms. Quecksilberoxydul 268.



- Chroms. Silberoxyd 268.  
 Chroms. Zinkoxyd 270, 274.  
 Chroms. Zinkoxyd-Ammoniak 276.  
 Chroms. Zinkoxyd-Kali 270, 274.  
 Chrysanilin, Verh. 699.  
 Chrysoberyll, Kryst. 1204.  
 Chrysolith, Vork. 1207.  
 Chrysophansäure, Const. 495; Darst. und Zus. 767.  
 Cichorium Intybus, Inulingehalt 747.  
 Cinchonin, Verh. zu übermangans. Kali 720.  
 Cinchonintrijodid 715.  
 Cinchotenin 720.  
 Circularpolarisation, Bez. zu Krystallf. und Molecularconstruction 1; Zusammenhang mit Krystallf. 2; Zusammenhang mit der hemiëdrischen Hemi-symmetrie 3.  
 Cissampelos Pareira, Bestandtheile 788.  
 Citronsäure, Verh. zu Natrium 542; Erk. 938.  
 Cleavelandit, Vork. und Zus. 1212.  
 Cochenille, Zus. 816.  
 Codein, Verh. zu Salzsäure 725.  
 Codeinpentajodid 714.  
 Codeintrijodid 714.  
 Cölestin, Kryst. 1288; Vork. 1289.  
 Cohäsionsfiguren von Flüssigkeiten 41.  
 Colophonin 787, 788.  
 Colophoninhydrat 786.  
 Contactwirkungen 24.  
 Convolvulin, Nachweis 961.  
 Copaivaöl, Dampfd. und Reduction 334; Nachweis 967.  
 Copalcherinde, Bestandtheile 790.  
 Copalchin, Darst. und Eig. 790.  
 Copirtinte, Darst. 1171.  
 Corallin, Nachweis 961.  
 Corpus luteum, Farbstoff 816.  
 Corundophyllit, Const. 1222.  
 Cotarnimid, Bild. 729.  
 Cotarnin, Eig. 728; Bild. 729.  
 Cotarnintrijodid 715.  
 Crambe maritima, Asche 1089.  
 Crotonaldehyd, Bild. 506, 507.  
 Crotonsäure, Bild. 536, 544, 545.  
 Crotons. Blei 537.  
 Crotons. Natron 544, 545.  
 Crotons. Silber 536.  
 Cubebén, Reduction 838.  
 Cumidin, Darst. und Verh. 689.  
 Cumol, Vork. im Steinkohlentheer 422.  
 Cumolsulfos. Baryt 418.  
 Cumolsulfos. Kali 418.  
 Cumolsulfos. Kalk 418.  
 Cumolthymol 467.  
 Cumonitril, Verh. zu Schwefelwasserstoff 692; Darst. 692.  
 Cumonitrilamin, Darst. und Eig. 692.  
 Cumophenol 475.  
 Cumylamin, Darst. und Eig. 692.  
 Cupidorinde, Bestandtheile 791.  
 Cuprammoniumsuperjodid 717.  
 Cyamelid, Umwandlungswärme 99; Verbrennungswärme 100.  
 Cyan, Absorption durch Quecksilber 70.  
 Cyananilin, Verh. zu salpetriger Säure 668.  
 Cyanbaryum-Cyancadmium 314.  
 Cyanbaryum-Cyaneisennatrium 327.  
 Cyanbaryum-Cyankupfer 314.  
 Cyanbaryum-Cyannickel 313.  
 Cyanbaryum-Cyanpalladium 313.  
 Cyanbaryum-Cyansilber 313.  
 Cyanbaryum-Cyanzink 313.  
 Cyaneisen ( $\text{Fe}_2\text{Cy}_4$ ), Bild. 267.  
 Cyannaphtalin ( $\beta$ ) 481.  
 Cyanochalzit, Zus. und Eig. 1227.  
 Cyanphenylen 617.  
 Cyansäure, Umwandlungswärme 99; Verbrennungswärme 100.  
 Cyansilber-Ammoniak 312.  
 Cyantoluylen 617.  
 Cyanursäure, Umwandlungswärme 99; Verbrennungswärme 100; Bild. 643.  
 Cyanverbindungen, Krystallform 8.  
 Cyanwasserstoff, Nachweis 922.  
 Cyanwasserstoffsäure, thermochemische Untersuchung über Neutralisation ders. 113; Hydrate 308; Verb. mit Bromwasserstoff 310; polymere Cyanwasserstoffsäure 310.  
 Cymol, Bild. 422; Vork. im Steinkohlentheer 422; Vork. und Verh. zu Schwefelsäure 474.  
 Cymophenol 474.  
 Cytisin, Darst. und Eig. 730.  
 Cytisin-Quecksilberchlorid 733.  
 Dahlia, Inulingehalt 747.  
 Dampf: Entwicklung von Gas- und Dampfblasen 64; Verh. der Dämpfe gegen das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz 71; sp. W. gesättigter Dämpfe 92.  
 Dampfspannung des Salmiaks 132.  
 Datura stramonium, Atropingehalt 781.  
 Daturin, Best. 945.  
 Decylenwasserstoff, Bild. und Siedep. 332, 333, 334.

- Delessit, Vork. und Zus. 1221.  
 Descloizit, Vork. 1231.  
 Desmin, Const. 1223; Vork. 1224.  
 Desoxyanisoïn 511.  
 Desoxybenzoïn, Bild. und Const. 495.  
 Dextrin, Acetylderivate 750; Nachweis 949; Best. 951.  
 Deyamittin 740.  
 Diabas, Zus. 1262.  
 Diacetamid 603.  
 Diacetenylphenyl 423.  
 Diacetylarabin 751.  
 Diacetylcellulose 750.  
 Diacetylphloretin 759.  
 Diacetyltraubenzucker 751.  
 Diacetyltrichlortoluhydrochinon 459.  
 Diäthylformamid 602.  
 Diäthylsulfoharnstoff, Entschwefelung 647.  
 Diäthyltrichlortoluhydrochinon 459.  
 Diallyl, Verh. zu Untersalpetersäure 383, zu unterchloriger Säure 384.  
 Dialursäure, Verh. zu salpetriger Säure 628.  
 Diamant: Immediatanalyse 240; Einschlüsse 1182, 1186; Diamantkryst. 1186.  
 Diamidobenzoëssäure, Verh. zu Harnstoff 653.  
 Diamylen, Darst. 331.  
 Diaspor, Zus. 1204.  
 Diathermansie 136, des Sylvins 138.  
 Diazoamidobenzol, Bild. 307.  
 Diazocyanbenzolperbromid 668.  
 Diazocyanbenzolimid 669.  
 Diazokörper, Bild. 307.  
 Diazophenylpropionsäurechlorid 582.  
 Diazosalicylsäure-schweflgs. Natron 672.  
 Diazotoluol-schweflgs. Natron 672.  
 Dibenzarbutin 756.  
 Dibenzhydroxylamid 609.  
 Dibenzosalicin 762.  
 Dibenzyl, Derivate 425; Bild. und Schmelzp. 669.  
 Dibenzylamin, Destillation 669; gechlortes 671.  
 Dibromamidobenzoëssäure 559.  
 Dibromanilin, Bild. 387.  
 Dibromanthracen 491.  
 Dibromanthracentetrabromid 492.  
 Dibromanthrachinon 493.  
 Dibrombenzoëssäure 559.  
 Dibrombenzoës. Baryt 559.  
 Dibrombenzoës. Kalk 559.  
 Dibrombenzol, Kryst. 387; ( $\alpha$  und  $\beta$ ) Darst. und Derivate 387.  
 Dibrombernsteinsäure, Bild. 550.  
 Dibromchlorhydrin, Bild. und Eig. 375.  
 Dibromdibenzyl 426.  
 Dibromdiphenylcarbamid 667.  
 Dibromfrangulinsäure 766.  
 Dibromisoxylolphenol 420.  
 Dibromlepiden 499.  
 Dibromnaphthalin ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) 476.  
 Dibromnitrobenzoëssäure 559.  
 Dibromoxytoliden 496.  
 Dibromphenol, Bild. 538.  
 Dibromsulfocarbanilid 667.  
 Dibromtoluidin 685.  
 Dibromtoluylen ( $C_{14}H_{11}Br_2$ ), Bild. 496.  
 Dibutylenchlorür, gechlortes 365.  
 Dicarbonaphtalinsäure 478.  
 Dicarbonaphtalins. Baryt 478.  
 Dicarbonaphtalins. Blei 478.  
 Dicarbonaphtalins. Eisenoxyd 478.  
 Dicarbonaphtalins. Kupfer 478.  
 Dicarbonaphtalins. Silber 478.  
 Dicarbothionsäureäthyläther 515.  
 Dichloraldehyd, Verh. 503.  
 Dichloranthracen 492.  
 Dichloranthrachinon, Bild. 338, 494.  
 Dichlorazophenol, Darst. 672.  
 Dichlorazophenol-schweflgs. Natron 672.  
 Dichlorbenzamid 554.  
 Dichlorbenzoësaldehyd 554.  
 Dichlorbenzoëssäure 553.  
 Dichlorbenzoës. Aethyl 554.  
 Dichlorbenzoës. Baryt 554.  
 Dichlorbenzoës. Blei 554.  
 Dichlorbenzoës. Kalk 554.  
 Dichlorbenzoylchlorid 554.  
 Dichloressigsäure, Bild. 503.  
 Dichlorhydrin 375.  
 Dichlorhydrophloron 464.  
 Dichlorkresol 508.  
 Dichlorlepiden 498.  
 Dichlormesitylen 419.  
 Dichlornaphthalin ( $\alpha$ ) 483, 484; ( $\beta$ ) 484.  
 Dichlornaphthalintetrachlorid 483.  
 Dichlornaphtochinon, Bild. 338.  
 Dichlornitrophenol 432.  
 Dichlornitrophenolbaryum 433.  
 Dichloroxylepiden 498.  
 Dichlorphenol, Bild. 436.  
 Dichlorphloron 462.  
 Dichlorthionessal 498.  
 Dicyanbenzol, Bild. 395.  
 Dicyandiamid, Bild. 649.  
 Dicyannaphthalin 477, 482.  
 Dicyanomelanilin, Bild. und Schmelzp. 634.  
 Didymhyperoxyd, 259.  
 Didymoxyd, Aequivalent 259.



- Difrangulinsäure 766.  
 Digitalein 770.  
 Digitalin, krystallinisches 770.  
 Dihydroxylchinin 718.  
 Diisopropylamin, Bild. 527.  
 Dijodphenol 429.  
 Dimethylnornarcotin, Bild. und Eig. 727; Verh. 729.  
 Dinatriumkupfersulfuret - Kupfersulfid 200.  
 Dinatriumplatinsulfostannat 208.  
 Dinitrochlorkohlenstoff. 246.  
 Dinitrochlormesitylen 419.  
 Dinitrocumol 422.  
 Dinitrocymol 423.  
 Dinitrokresol 454.  
 Dinitrokresolsilber 454.  
 Dinitronaphtalin 476, 478.  
 Dinitronaphtol 475.  
 Dinitronaphtol-Calcium 475.  
 Dinitropentacetylbutin 756.  
 Dinitroperchloräthylen 246.  
 Dinitrophenyllessigsäure 571.  
 Dinitrotoluol ( $\gamma$ ) 408.  
 Dinitrotoluolsulfos. Baryt 401.  
 Dinitrouramidobenzoesäure 654.  
 Dioctyl 373.  
 Dioxymethylen 502; Bild. 531.  
 Dioxyretisten 501.  
 Diphenyl, Bild. 388, 426.  
 Diphenylamin, Einfluss des Drucks auf die Bild. 28, 668.  
 Diphenyllessigsäure 600.  
 Diphenylguanidin 633.  
 Diphenylharnstoff, Bild. 641, 642.  
 Diphenylparabansäure, Bild. und Schmelzp. 634.  
 Diphenyltoluylguanidin 633; Bild. 640.  
 Dipyridin, Bild. und Eig. 703.  
 Dipyridinchloräthyl-Platinchlorid 705.  
 Dissociation, Anwendung für pyrometrische Messungen 134; Diss. der flüssigen Schwefelsäure 134.  
 Distyrol 413.  
 Disulfammons. Kali 233.  
 Ditereben, Reduction 334.  
 Ditolylharnstoff, Bild. 642, 644, 647.  
 Ditolylsulfocarbamid, Bild. 636; Eig. 637.  
 Dixylylamin, Darst. und Eig. 691.  
 Dixylylguanidin 689.  
 Dolomit, Zus. 1275.  
 Doppelcyanide 318.  
 Doppelsetzungen, Einfluss des Wassers 119; Wärmewirkungen 125.  
 Drehungsfähigkeit, magnetische, Einfluss mechanischer Veränderungen 159.  
 Druck, Einfluss auf chemische Vorgänge 25, 27; Einfluss auf Bild. von Diphenylamin 28, auf Einwirkung zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff 28.  
 Dünger und Düngerwirkung: Phosphatkugeln aus den Kreideschichten Russisch-Podoliens 1084; Verwendung von Fabrikrückständen 1085; eiweißhaltige Abflusswasser 1086; Behandlung und Verwerthung städtischer Düngstoffe 1086; Nilschlamm, Nilwasser und Boden aus Aegypten 1086; Salpeterbildung 1088; Verh. des Schwefels im Boden 1088; Verh. von schwefels. Magnesia und Chlornatrium 1089.  
 Duodecylenwasserstoff, Bild. und Siedep. 330.  
 Duplosulfacetone 514.  
 Durangit, Eig. und Zus. 1236.  
 Dynamit, Verh. 1066.  
 Ecbolin, Eig. und Verh. 797.  
 Edelsteine, Darst. künstlicher Edelsteine 1077, 1079.  
 Eidotter, Haltbarmachung 1101.  
 Eisen: Verh. zu Säuren unter Druck 26; Capillaritätsconstante des Gusseisens 84; Wärmeausdehnung 86; Magnetisirbarkeit 159; transversaler Magnetismus 159; Einfluss tönender Schwingungen auf den Magnetismus 160; Vorlesungsversuche mit Ferrum limatum 186; Eig. des galvanisch niedergeschlagenen und Fähigkeit desselben Gase aufzunehmen 262; krystallisirtes 263; Zinkeisenlegirung 264; Best. im Gusseisen 892; Trennung von Nickel 896; Nachweis im Wasser 897; Darst. reinen Eisens 1008; Chemie des Hochofens 1004; Ersetzung des Hochofens durch einen Flammofen 1006; Bild. des Spiegel Eisens 1007; Verringerung des Siliciumgehalts des Roheisens 1007; Roheisensorten für besondere Zwecke 1007; Chrom- und Titangehalt des Roheisens 1008; Chromeisenstein und daraus erblasenes Roheisen und Stahl 1008; Ferromanganese 1009; Zugutmachung des Eisenoxys (vom Rösten der Kiese) 1009; Verwerthung der Schlacken 1010; directe Gewinnung

- von Eisen oder Stahl 1010; Ueberführung von Roheisen in Schmiedeeisen 1010; Einfluß des Phosphorgehaltes 1011; Heaton'sches Verfahren 1011; Bessemer's Verfahren 1012; Bessemerspectrum 1012; Wolframstahl 1012; Gußstahlfabrikation 1013; Herstellung von Gußeisen 1013; Nomenclatur der Stahlsorten 1013; Härten (Ablöschen) des Stahls 1014; Löthen von Stahl und Eisen 1014; Antimonöid 1015; Frischen des Eisens (Krystalle aus der Puddelschlacke) 1015; krystallinische Schweißofenschlacke 1015; Herstellung von Metallübersügen auf Eisen 1020; Darst. von Eisen auf galvanischem Wege 1022.
- Eisendraht als Ersatz für Platindraht 991.
- Eisenglanz, Krystallf. 1201.
- Eisenkies, Krystallf. 1193; Pseudomorphose nach Glaserz 1251.
- Eisenlack 1174.
- Eisenoxyd, krystallisirtes 251; Verb. zu Schwefelwasserstoff 266; Titrirung 892.
- Eisenoxydhydrat, Pseudomorphose nach Weißbleierz 1252.
- Eisenoxydsaccharat 1053.
- Eisenoxydsalze, Zers. gelöster durch Wärme 264.
- Eisenoxyduloxxydhydrat, Darst. 267.
- Eisenoxyduloxxydsalze 267.
- Eisensäure, Darst. 186.
- Eisenspath, Pseudomorphosen 1251.
- Eiserzeugung 1118.
- Eiweißkörper 801; Platinverbindungen 801; eiweißartige Stoffe des Blutes 802; Aufnahme im Organismus 810; Bestimmung im Harn 979; Reactionen veränderter Albuminate 981.
- Electricität, Wärmeäquivalent 143; galvanische Abkühlungs- und Erwärmungserscheinungen 145; Wärmeverhältnisse der electrischen Kette 145; Einfluß der Wärme auf die electromotorische Kraft 145, 146; electromotorische Kräfte zwischen Wasser und einigen Metallen 147; electromotorische Kräfte des Platins in Berührung mit verschiedenen Flüssigkeiten 147; Einfluß des Aggregationszustandes der Metalle auf ihre electromotorische Kraft 148; electrische Wirkungen bei der Lösung von Salzen in Wasser 148; meines Grundgesetzes der electrischen Wirkung 149; Voltameter 153; Polarisation electrischer Säulen 153; electrische Polarität und Ungleichheit der amalgamirten Zinkelectroden in schwefels. Zinkoxyd 153; galvanische Batterie 154; Quecksilberchloridkette 154; Leclanché'sches Element, Selbstunterbrecher 154; Constanten eines galvanischen Elements 154; Anordnung electrischer Säulen 154; thermoelectrische Schwefelbleikette 155; Wärmeentwicklung bei unterbrochenen Strömen 155; galvanische Widerstandsbestimmung 156; electrische Leitfähigkeit der bislang als Isolatoren betrachteten Flüssigkeiten 157; Electricitätsleitung der Gase 158.
- Electrocapillarwirkungen 155.
- Electrolyse des Wassers 150, der Nitate 151; durch den electrischen Strom zersetzte Moleculgruppen 151; Electrolyse der organischen Alkaloide 152; Bestimmung der electrolytischen Polarisation 153; Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes für Electrolyte 156.
- Elemente: Beziehungen ihrer Eig. zu den Atomgewichten 9; Atomvolumen 45; Refractionsäquivalente 172.
- Email, Herstellung von Emailphotographien 1081.
- Emetin, Darst. und Eig. 740.
- Enargit, Vork. 1197.
- Endosmose 61.
- Enstatit, Vork. 1207.
- Enthaarungsmittel 1148.
- Eozooncarbonate, Zus. 1245.
- Eozoonsilicate 1224.
- Epiboulangerit, Eig. und Zus. 1198.
- Epichlorhydrin, Verb. zu Phosphorchlorür 375, zu schwefl. Kali und Cyankalium 376.
- Epidot, Pseudomorphose nach Granat 1252.
- Epigenit, Eig. und Zus. 1197.
- Epistilbit, Vork. 1224.
- Erde, eßbare, Zus. 1119.
- Erdnußöl, Verb. 1137.
- Erstarrungspunkt flüssiger Mischungen 58.
- Esmarkit 1213.
- Essig, Gewinnung bei Holzfeuerung 1117; Verfälschung mit Mineralsäuren 1117; Zus. von Gewürzessig 1117.

- Essigsäure, Lös. 48; Verbindungswärme mit Kali 127; Wärmeleitung 143; Best. im Wein 938.  
 Essigsäureanhydrid, Wärmewirkung bei Zersetzung durch Wasser 128.  
 Essigsäure-Mannitan 753.  
 Essigs. Aethyl, Wärmeleitung 143; Verh. zu Natrium 520.  
 Essigs. Aethylennatrium 518.  
 Essigs. Amyl, Wärmeleitung 143.  
 Essigs. Blei, Verh. zu Brom 304.  
 Essigs. Butyl 362, 365.  
 Essigs. Kali, Verh. zu Brom und Chlor 304.  
 Essigs. Kupfer (neutrales), Darst. 1055.  
 Essigs. Natron, Temperaturerniedrigung durch Lösung 57.  
 Essigs. Octyl 368, 369, 370.  
 Essigs. Propyl 526.  
 Essigs. Silberoxyd, Verh. zu Jod 308.  
 Essigs. Styrolyl 413.  
 Endiometer 188.  
 Euxanthon, Verh. zu schmelzendem Kali 598.  
 Euxanthonsäure 598.  
 Euxenit, Zus. und Eig. 1230.  
 Explosion, Wärmeentwicklung bei Explosion der Glathrüben 130.  
 Explosivität 129; Messung der explosiven Eig. des Chlorstickstoffs 130.  
 Färberei: Entfernung von Flecken 1153; Beizen, Verdickungsmittel 1153; Aechtgrau färben 1156; Weiß- und Gelbfärben von Wolle 1156; Schwarzfärben von Holz 1157.  
 Fahlerz, Zersetzungsproducte 1196.  
 Fahlunit, Vork. 1222.  
 Farben, Erkennung auf Geweben 955.  
 Faulbaumrinde, Bestandtheile 765.  
 Federn, Bleichen 1148.  
 Feldspath, Einschlüsse 1185; Const. 1210; Verh. zu Wasser 1258.  
 Feldspathporphyr, Verh. zu Wasser 1257.  
 Felsitporphyr, Zus. 1263.  
 Ferberit, Vork. 1232.  
 Fergusonit, Zus. 1230.  
 Fermente, Nachweis 921.  
 Ferreira spectabilis, Bestandtheile 778.  
 Ferridcyanblei 323.  
 Ferridcyankaliumnatrium 320.  
 Ferridcyansilber-Ammoniak 321.  
 Ferrocyanbaryum 318.  
 Ferrocyancalcium 318.  
 Ferrocyankalium 418; Verh. zu  $\text{NH}_4\text{Cl}$  319; Verh. zu Kupferoxydlösungen 320; Darst. 1035.  
 Ferrocyankaliumnatrium 320.  
 Ferrocyankaliumstrontium 320.  
 Ferrocyankobalt-Ammoniak 319.  
 Ferrocyanlithium 318.  
 Ferrocyanatrium 317.  
 Ferrocyanrubidium 319.  
 Ferrocyan Silber, Verh. zu Ammoniak 323.  
 Ferrocyan Silber-Ammoniak 322.  
 Ferrocyanstrontium 317, 319.  
 Ferrocyanthallium 319.  
 Ferromanganese 1009.  
 Fettbildung im Thierkörper 810.  
 Fette: Verseifung 1140; Darst. der Fettsäuren 1143.  
 Fettsäuren, Ueberführung in Alkohole 514; Vork. in Holzessig 515; Darst. 1143.  
 Feuer, flüssiges 1066.  
 Fibrin, Natur desselben 804.  
 Filter, Zusammenlegen 989; Filter für die Wasserluftpumpe 989; Asbestfilter 990; Filtriren schleimiger Niederschläge 990.  
 Fischthran, Wärmeleitung 143.  
 Flachs, Rösten 1143.  
 Flammen, Const. 161; Leuchten 161, 162.  
 Flammenversuche 190.  
 Flechten, Gewinnung von Spiritus 1114.  
 Fleischextract, Zus. 1100.  
 Fleischmilchsäure 533.  
 Fleischmilchs. Zink, Verh. 533.  
 Flüssigkeiten: Ausbreitung derselben auf einander 38; oberflächliche Spannung 39; Zusammendrückbarkeit 41; Cohäsionsfiguren 41; Atomvolumen 45; Erstarrungspunkt flüssiger Mischungen 58; Sieden derselben 61; Verhütung des Stossens siedender Flüssigkeiten 65; Ausdehnung durch Erwärmen 78; Best. der Wärmecapacität 98; Widerstand gegen Wärmeleitung 142; electrische Leitfähigkeit 157; electromagnetische Rotation 159.  
 Fluor, Vork. 815.  
 Fluoralkalien, Verh. 227.  
 Fluorescenz: Einw. verschieden brechbarer Strahlen auf fluorescirende Körper 167; Fluorescenz verdünnter Gase nach dem Durchgang des electrischen Funkens 168; Leuchten Geißler'scher Röhren durch Reiben 169;

- Leuchten verdünnter Gase durch electrostatische Induction 169; fluorescirende Flüssigkeiten in Geißler'schen Röhren 170; Fluorescenz des Chinins erzeugende und vernichtende Säuren 171; neue fluorescirende Substanzen 171.  
 Fluorkalium-Tantalfluorid, Eig. 288.  
 Fluorkalium-Niobfluorid, Eig. 288.  
 Fluornatrium-Eisenfluorid, Darst. und Zus. 268.  
 Fluoruran-Fluorkalium 1176.  
 Fluorwasserstoffsäure, thermochemische Untersuchung über Neutralisation derselben 113, 225.  
 Flussspathe, russische 1247.  
 Formamide (secundäre), Verh. zu Chlorzink 305.  
 Frangulin, Darst. und Eig. 765.  
 Frangulinsäure, Darst. und Eig. 766.  
 Fucusarten, Farbstoffe 792.  
 Fulguritandesit 1268.  
  
 Gadolinit, Kryst. 1208.  
 Galläpfel, Zus. der englischen und Aleppogalläpfel 796.  
 Gallenfarbstoffe, Spectra 815; Verh. zu Brom 816; Auffindung 986.  
 Gasbrenner 990.  
 Gase: Verh. bei relativ niedrigen Temperaturen 24; Capillarwirkungen bei Gasentbindungen 37; Entwicklung von Gas- und Dampfblasen 64; Abweichung vom Mariotte'schen Gesetz 68, 71; Moleculargeschwindigkeit bei unvollkommenen Gasen 74; Interdiffusion 76; Wärmebindung bei Ausdehnung 78; Ausdehnung 78; spec. W. 87; Electricitätsleitung 158; Fluorescenz verdünnter Gase 168; Gaspectren 176, 180, bei steigendem Druck 178; Verbrennung eines Gases im andern 192.  
 Gasexhalationen: Lagunen Toscanas, Apenninen 1276; Fumarolen des Aetna 1278.  
 Gay-Lussac'sches Gesetz, Verh. der Dämpfe zu demselben 71.  
 Gehirn, Fluorgehalt 815.  
 Geierit, Vork. und Eig. 1192.  
 Gelatine, Darst. 1029.  
 Gelbbleierz, Vork. 1231.  
 Geologie: Analysen plutonischer Gesteine 1264; Associationsgesetze krystallinischer Gesteine 1254; metamorphische Gesteine aus der paläozoischen Schichtenfolge des Ostharzes 1254; Lösl. der Gesteine und Zersetzbarkeit durch Wasser 1256; mikroskopische Geologie 1258; Augit u. a. w. als Felsgemengtheil 1259; Leucit als Felsgemengtheil 1259;  $\text{PO}_4$ , Cl, F in Gesteinen 1260; FeO und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  als färbende Bestandtheile 1261; Ergänge (Wittichener, Wenzelgans, Freiburger) 1262.  
 Gerberei, Veränderung der Haut beim Gerben 1149.  
 Gerbsäure, Acetylverbindungen 753.  
 Getreide, Schälung 1103.  
 Gewebe: Reagens für thierische Gewebe 983; wasserdichte Gewebe 1145.  
 Gewicht, spec. 45; wässriger Lösungen 61; Dichtigkeitsmaxima von Salzlösungen 81.  
 Glas: Brechung und Dispersion des Flint- und Kronglases 174; Verh. zu kochenden Lösungen 820; Darst. 1078; Farbenänderung im Sonnenlicht 1078; Glas für Leuchthürme 1079; barythaltiges Glas 1079; Anw. von Fluorcalcium 1079; Kryolithglas 1080; emaillirte Glasplatten 1081; Beleg für Spiegel 1088; Versilberung von Glas 1084.  
 Glathänen, Wärmewirkung bei Explosion derselben 130.  
 Glasur, Darst. und Zus. 1077.  
 Gleichgewicht, chemisches, von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff 19.  
 Glimmer: Dünnschliffe 1216; Körnerprobe 1216; Verwachsungen unter einander und mit anderen Mineralien 1217; Zus. 1218, 1219.  
 Glimmerbrillen 1172.  
 Glimmerbronze 1171.  
 Glucoside, Synthese 755.  
 Glutaminsäure (aus Eiweißkörpern), Eig. 808; Vork. 650.  
 Glycanilosalhydranilid 764.  
 Glycerin: Wärmeleitung 143; Dispersion 174; Gährung 308; Const. 374; Oxydation 376; spec. G. wässriger Lösungen 1102; Glycerin als Weinverbesserungsmittel 1102, als Conservierungsmittel anatomischer Präparate 1102; Reinigung des Glycerins aus Gasuhren 1103.  
 Glycerindisulfosäure 376.  
 Glycerintrisulfocyanid 628.  
 Glycochinhydron 756.  
 Glycocoll, Verh. zu Harnstoff 654.

- Glycocollamid, Darst. und Const. 649.  
 Glycogen, Acetyl-derivate 751.  
 Glycolamidsäure, Bild. 650.  
 Glycolsäure, trockene Destillation 531.  
 Glycosalhydranilid 764.  
 Gneis, Verh. zu Wasser 1257.  
 Gold, Capillaritätsconstante 34; Wärmeausdehnung 85; Analyse von Goldsalzen 918; Schmelzp. und Flüchtigkeit 993; Gewinnung aus Erzen 994; Verwerthung der bei Scheidung des Goldes entweichenden Schwefelsäure und schwefligen Säure 994; Goldkryst. 1186; Zus. englischer Golde 1186; Vork. 1187.  
 Granat, Vork. und Zus. 1214.  
 Granaten, Füllung 1065.  
 Granit, Verh. zu Wasser 1258; englische und irische Granite 1262.  
 Graphit, Immediatanalyse 240; versch. Sorten 241; Reinigung 1033; portugiesischer Graphit 1033; Vork. 1186.  
 Graphitoxyd 240, 241.  
 Grossular, Kryst. 1215.  
 Grün, chinesisches, Darst. 1169.  
 Guanidin, Bild. 643.  
 Gummi, Best. 951; Untersch. von arabischem und Sennaargummi 952.  
 Gummisäure, Salze 754.  
 Guttapercha, Reduction mit Jodwasserstoff 334.  
 Gyps, Stalactiten 1239; Körnerprobe 1240.  
 Hämatin, Darst. und Verwandlung 1100.  
 Hämolutein 816.  
 Hafergliadin, Darst. und Verh. 805.  
 Haferlegumin, Darst. und Verh. 806.  
 Halhydratwasser 18.  
 Hamartit, Eig. und Zus. 1246.  
 Harmotom, Vork. 1224.  
 Harn: Harnbestandtheile bei Leberatrophie (Oxymandelsäure) 810, bei Phosphorvergiftung 811; Farbstoffe 815; Nachweis überchlors. Salze 855; Nachweis und Best. von Brom 855; Nachweis von Schwefelcyanverbindungen 928; Harnstoffbest. 974; Harnsäurebest. 976; Herstellung der Uranlösung zur Phosphorsäurebest. 977; Best. des oxals. Kalks 977; Kreatininbest. 978; Nachweis von Milchsäure 979; Eiweißbest. 979.  
 Harnfarbstoffe 815.  
 Harnsäure, Reinigung 619; Derivate 619; Best. 976.  
 Harnstoff, Verh. zu Schwefelkohlenstoff 243; Bild. 643; Verb. mit Phosphorsäure 643; Best. 974.  
 Hartit, Zus. und Eig. 1248.  
 Harze 786; Unterscheidung 965.  
 Harzessenz, Bestandtheile 786.  
 Hausmannit, Vork. 1204.  
 Hauyn, Const. 1227.  
 Hefenpils, Ernährung 1092.  
 Heizung: Verwendung flüssiger Brennstoffe 1131; Brennstoffersparnis 1131; Schädlichkeit glühender Oefen 1132.  
 Helianthus annuus, Inulingehalt 747.  
 Helicin, Bild. und Derivate 763.  
 Helicoïdin, Derivate 764.  
 Helicoïdinanilid 765.  
 Helvin, Zus. und Eig. 1228.  
 Hemimellithsäure 587.  
 Hemimelliths. Ammoniak 588.  
 Hemimelliths. Baryt 588.  
 Hemimelliths. Blei 588.  
 Hemimelliths. Silber. 588.  
 Hemipinsäure, Bild. 729; Verh. 730.  
 Hemipinsäure-Anhydrid 730.  
 Heptacetylamygdalin 757.  
 Heptacetylamygdalinsäure 758.  
 Heptacetylinulin 749.  
 Heptachlordinaphtalin 484.  
 Heptylen, Vork. 788.  
 Heracleum Spondylium, ätherisches Oel 370.  
 Heulandit, Zus. 1223; Vork. 1224.  
 Hexacetylinulin 749.  
 Hexacetylmannit 753.  
 Hexachloräther 503.  
 Hexachlorlepiden 499.  
 Hexachlorpropan 858.  
 Hexadecylenwasserstoff, Bild. und Siedep. 330.  
 Hexylendichlorhydrin 384.  
 Hexylenwasserstoff, Bild. und Siedep. 330.  
 Hirschtrüffel, Bestandtheile 791.  
 Hisingerit, Vork. und Zus. 1220.  
 Holz, Beizung 1144; Conservirung 1144; Schwarzfärben 1157; versteinertes Holz 1251.  
 Holzblau, Nachweis 956.  
 Holzsäure, fette Säuren 515.  
 Holzgas 1120.  
 Holzkohle, Gewichtszunahme beim Erhitzen 1121.  
 Holzschwefelsäure 753.  
 Holzzeug, Bleichung 1144.

- Hornblende, Const. 1206.  
 Hortonolit, Eig. und Zus. 1207.  
 Hühnereiweiß, Albumin 801; Verh. 802.  
 Humit, Krystallf. 1228.  
 Hydantoinsäure, Bild. 654; Verh. zu Jodwasserstoff 657.  
 Hydracrylsäure, Bild. 532; Eig. 534.  
 Hydranisoïn 510.  
 Hydrargillit, Zus. 1204.  
 Hydrazobenzol, Verh. zu salpetriger Säure 306.  
 Hydroborocalcit, Zus. 1041, 1237.  
 Hydrocarbostyryl 582.  
 Hydrocinchonin 721.  
 Hydrogen-Sulfoplatinat 201.  
 Hydrographitoxyd 241.  
 Hydroisopyromellithsäure 587.  
 Hydroisopyromelliths. Aethyl 587.  
 Hydroisopyromelliths. Baryt 587.  
 Hydroisopyromelliths. Blei 587.  
 Hydroisopyromelliths. Mangan 587.  
 Hydroisopyromelliths. Silber 587.  
 Hydromellithsäure. Bild. und Eig. 584.  
 Hydromelliths. Aethyl 585.  
 Hydromelliths. Ammoniak 585.  
 Hydromelliths. Blei 585.  
 Hydromelliths. Natron 585.  
 Hydrophloron 463.  
 Hydropiperinsäure, Verh. 598.  
 Hydropyromellithsäure 589.  
 Hydroschweflige Säure 204.  
 Hydrotachylit, Eig. und Zus. 1220.  
 Hydroxylamin, Darst. 234; Benzoylderivate 609.  
 Hydrozimmtsäure 414.  
 Hyoscyamin, Darst. und Eig. 780.  
 Hyoscyamus niger, Bestandtheile 780.  
 Hypersthen, Schillern und Dichroismus 1207; Vork. 1207.  
 Hypogäasäure, Bild. 530.  
 Indigblau, Nachweis 956.  
 Indigo, Best. 959; Färben 1157.  
 Indigotin, reducirtes, in Teigform 1157.  
 Indium, Wärmeausdehnung 86; Darst. 277.  
 Indol, Darst. und Eig. 625; Synthese 626; Const. 627.  
 Interdiffusion 76.  
 Inula Helenium, Inulingehalt 747.  
 Inulin, Vork. und Eig. 747; Rotation 748; Acetylderivate 749, 751.  
 Invertzucker, Natur desselben 743.  
 Ipecacuanha, Emetingehalt 742.  
 Iridium, Wärmeausdehnung 85.  
 Isäthionsäure, Verh. zu Kali 336.  
 Isamylalkohol, Bild. 513.  
 Isobrombenzolsulfosäure 394.  
 Isobrombenzolsulfos. Baryt 395.  
 Isobrombenzolsulfos. Blei 395.  
 Isobrombenzolsulfos. Kali 295.  
 Isobrombenzolsulfos. Kalk 395.  
 Isobrombenzolsulfos. Zink 395.  
 Isobrommaleinsäure, Bild. und Eig. 549.  
 Isobrommaleins. Baryt 549.  
 Isobrommaleins. Silber 549.  
 Isocitronsäure, Bild. und Eig. 542.  
 Isohydranisoïn 511.  
 Isohydromellithsäure 589.  
 Isohydromelliths. Ammoniak 590.  
 Isohydromelliths. Baryt 590.  
 Isohydromelliths. Blei 590.  
 Isohydromelliths. Mangan 590.  
 Isohydromelliths. Methyl 590.  
 Isohydromelliths. Silber 590.  
 Isophtaloglucin, Vork. und Eig. 780.  
 Isophtalsäure, Bild. 415, 573, 587; Eig. 416.  
 Isophtals. Baryt 416.  
 Isopropylamin, Bild. 527.  
 Isopropylmercaptan, Darst. und Eig. 360.  
 Isopropylosalicylsäure 565.  
 Isopropylosalicyls. Baryt 565.  
 Isopropylosalicyls. Kalk 565.  
 Isopropylosalicyls. Methyl 566.  
 Isopropylosalicyls. Silber 566.  
 Isopropylsalicylamid 566.  
 Isopropylsulfid, Darst. und Eig. 360.  
 Isopropylsulfocyanid, Darst. und Eig. 360.  
 Isopurpursäure, Const. 702.  
 Isopyromellithsäure 586.  
 Isopyromelliths. Ammoniak 586.  
 Isopyromelliths. Baryt 586.  
 Isopyromelliths. Blei 586.  
 Isopyromelliths. Kalk 586.  
 Isopyromelliths. Kupfer 587.  
 Isopyromelliths. Mangan 587.  
 Isopyromelliths. Silber 587.  
 Isotoluylsäure, Bild. und Eig. 573.  
 Isotoluyls. Kalk 573.  
 Isoweinsäure, Bild. 540.  
 Isoweins. Kalk 540.  
 Isoxylol, Verh. zu Chromsäurechlorid 339; Vork. 415, 416.  
 Isoxylolphenol 420.  
 Ivigtit, Zus. 1221.



Jakobsit, Eig. und Zus. 1202.  
 Jalapin, Nachweis 961.  
 Jama-may-Seide 1146.  
 Jargonium, Nichtexistenz 261.  
 Jod: Lösl. 48, in Wasser und wässrigem Jodkalium 52, 220; Verh. gegen Schwefelwasserstoff und dessen thermische Ursachen 104; Verh. zu Siliciumwasserstoff 248; Reagens auf Jod 856; Nachweis neben Brom 856; Best. von Jod und Brom 857; Darst. aus jods. Salzen 1032; Wiedergewinnung aus Jodquecksilber 1033.  
 Jodacetyl, Wärmewirkung bei Zers. durch Wasser 127.  
 Jodäthyl: Diathermansie 137; Verh. zu Schwefelsäureanhydrid 347, zu Chlorschwefelsäure 348.  
 Jodäthylen, Verh. zu Chlorquecksilber 345.  
 Jodamyl, Wärmeleitung 143.  
 Jodbenzoesäure, Bild. 679.  
 Jodbenzonitril 669.  
 Jodbenzyl 424.  
 Jodbromquecksilber 290.  
 Jodbutyl 363; Siedep. 364; Bild. und Siedep. 365.  
 Jodcadmium, Capillarität 36.  
 Jodgrün, Darst. und Const. 694.  
 Jodkalium: Capillaritätsconstante 35; Capillarität 36; Temperaturerniedrigung durch Lösung 57; Einw. des Sonnenlichts 164; Diathermansie 137.  
 Jodkalium (Mehrfach-) 53, 220.  
 Jodmelissyl 785.  
 Jodmetalle: Capillarität 36; Verh. zu übermangans. Kali 217.  
 Jodnatrium, spec. W. der Lösungen 94.  
 Jodoctyl 871.  
 Jodpropionsäure ( $\beta$ ), Darst. 529; Verh. zu Silber 542.  
 Jodpropionyl 528.  
 Jodpropyl, Siedep. 359.  
 Jods. Kali, Verh. 222.  
 Jods. Natron, Verh. 222.  
 Jodsilicium ( $\text{Si}_2\text{J}_6$ ), Bild. und Eig. 249.  
 Jodsilicium ( $\text{SiJ}_2$ ), Bild. 249.  
 Jodsuccinimid 604.  
 Jodwasserstoffsäure, Darst. 105, 221; thermochemische Untersuchung über Neutralisation derselben 113.  
 Jodwasserstoffs. Chlordibenzylamin 671.  
 Jodwasserstoffs. Rhoeadin 722.  
 Jodwasserstoffs. Rhoeagenin 723.  
 Jodsinn ( $\text{SnJ}_4$ ), Diathermansie 137.

Kainit, Bild. 19; Kryst. 1240.  
 Kalium, Löthrohrreaction 882.  
 Kaliumeisensulfuret-Kupfersulfid 200.  
 Kaliumkupfersulfuret-Kupfersulfid 199.  
 Kaliumplatin-Oxysulfoplatinostannat 297.  
 Kaliumplatin-Sulfoplatinat 201.  
 Kaliumplatin-Sulfostannat 202.  
 Kalk, Best. 885; Best. von Baryt, Strontian und Kalk 885; Trennung von Magnesia 886.  
 Kalk, hydraulischer, Behandlung 1068; Zus. 1069.  
 Kalkspath, Brechung und Dispersion 174.  
 Kalkspathgenerationen des Wenzelganges 1243.  
 Kalkstein, Zus. 1274.  
 Kalkwavellit, Zus. 1234.  
 Kaolin, Zus. 1076; Vork. 1220.  
 Kastanien, Dextringehalt 792.  
 Keramohalit, Zus. 1241.  
 Kermes, Zus. 816.  
 Kesselstein, Verhütung (Lithoreactif) 1025; Zus. 1026.  
 Kieselsäure, Darst. von Tridymit 246; Feuchtigkeitsaufnahme amorpher Kieselsäure 878; Silicatanalyse 879.  
 Kieselwismuth, Kryst. und Zus. 1209.  
 Kitt 1073.  
 Knallgasbeleuchtung 1136; Verwendung der Zirkonerde 1137.  
 Knalls. Silber, Entzündung durch den Inductionsfunken 1065.  
 Knochen, fossile und subfossile 1249.  
 Knochenkohle: Analyse, Entfärbungsvermögen 1110; Gypsgehalt 1110.  
 Kobalt: Wärmeausdehnung 85; Atomgewicht 271, 314; Fällbarkeit durch Schwefelwasserstoff 895; Trennung von Nickel 895.  
 Kobaltblüthe, Kryst. 1232.  
 Kobaltidcyanammonium 314, 315.  
 Kobaltidcyanbaryum 314.  
 Kobaltidcyanbaryumammonium 315.  
 Kobaltidcyanbaryum-Barythydrat 315.  
 Kobaltidcyanbaryum-Chlorbaryum 316.  
 Kobaltidcyanbaryumkalium 315.  
 Kobaltidcyanbaryumlithium 315.  
 Kobaltidcyancalciumammonium 315.  
 Kobaltidcyancalciumkalium 315.  
 Kobaltidcyankalium 315.  
 Kobaltidcyanatrium 314.  
 Kobaltidcyanatriumammonium 315.  
 Kobaltidcyanphenylammonium 314.

- Kobaltidcyanphenylammonium - Phenylammoniumoxydhydrat 316.  
 Kobaltidcyanstrontium 315.  
 Kobaltidcyanstrontiumammonium 315.  
 Kobaltidcyanstrontiumkalium 315.  
 Kobaltidcyantoluylammonium 314.  
 Kobaltidcyantoluylphenylammonium 315.  
 Kochsals : Vork. 1040; Einfluss des Chlormagnesiumgehaltes auf die Qualität und Haltbarkeit der Stockfische 1040; Rückstand des Berchtesgadener Steinsalzes 1040.  
 Körper, feste, Wärmeausdehnung 83.  
 Kohle : Wärmeausdehnung 85; Eintheilung 241.  
 Kohlenhydrate, Acetyl-derivate 750.  
 Kohlenoxyd, Darst. 242.  
 Kohlenoxychlorid, Darst. und Eig. des flüssigen 245; Bild. 246; Verh. zu Kohlenwasserstoffen 302.  
 Kohlenoxysulfid, Bild. 243, 244; Darst. und Verh. zu Triäthylphosphin 245.  
 Kohlensäure : Zers. durch den Inductionsfunkeln 19; Abweichung vom Mariotte'schen Gesetz 69; Moleculargeschwindigkeit 76; Wärmebindung bei Ausdehnung 78; Best. 875; fabrikmässige Darst. 1034; Anw. zum Feuerlöschen 1034.  
 Kohlensäure-Phenol 428.  
 Kohlens. Aethyl, Bild. 537.  
 Kohlens. Ammon, Temperaturerniedrigung durch Lösung 57.  
 Kohlens. Blei (basisches), Vork. 1056.  
 Kohlens. Kali, Capillaritätsconstante 35.  
 Kohlens. Kalk, Verh. zu Salpetersäure unter Druck 26.  
 Kohlens. Lithion, Capillaritätsconstante 35; Darst. aus Lepidolith 253.  
 Kohlens. Natron, Capillaritätsconstante 35; Temperaturerniedrigung durch Lösung 57.  
 Kohlenstoff : Wärmeausdehnung 85; Spectren 176; Immediatanalyse der Kohlenstoffarten 240; Eintheilung 241; Best. im Roheisen 877.  
 Kohlenwasserstoffe : Reduction 300, 329; Oxydation 301; Verh. zu Kohlenoxychlorid 302; Const. 328, 335; Sulfosäuren 336; Schwefelsäure und 2fachgechlorte Kohlenwasserstoffe 337; Einw. von Chromsäurechlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe 337.  
 Krappfarben : Türkischrothfärberei 1158; Aechtheit der Farben 1158; Druckfarben 1158; Wiedergewinnung des Extracts 1159; künstl. Alizarin 1159.  
 Krappwurzel, Zuckergehalt 798.  
 Kreatin, Darst. und Verh. 651.  
 Kreatinin, Best. im Harn 978.  
 Kresol ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) 447, 456; Verh. zu Chlor und Brom 452, zu Phosphorchlorid 453; Bild. 458.  
 Kresoldisulfosäure ( $\alpha$ ) 450.  
 Kresoldisulfos. Baryt 450.  
 Kresoldisulfos. Kali 450.  
 Kresolsulfosäure ( $\alpha$ ) 448; ( $\beta$ ) 451; ( $\gamma$ ) 452.  
 Kresolsulfos. Baryt ( $\alpha$ ) 449; ( $\beta$ ) 451; ( $\gamma$ ) 452.  
 Kresolsulfos. Blei ( $\alpha$ ) 449.  
 Kresolsulfos. Kali ( $\alpha$ ) 449; ( $\beta$ ) 451; ( $\gamma$ ) 452.  
 Kresotinsäure, Bild. 574; Isomere 574.  
 Kresotina. Baryt 575.  
 Kresylpurpursäure, Darst. und Eig. 701.  
 Kresylpurpura. Ammoniak 702.  
 Kresylpurpura. Baryt 702.  
 Kresylpurpura. Blei 702.  
 Kresylpurpura. Kali 702.  
 Kresylpurpura. Kalk 702.  
 Kresylpurpura. Silber 702.  
 Kryolith, Diathermansie 137.  
 Krystallkunde : Beziehungen zwischen Circularpolarisation, Krystallf. und Molecularconstruction 1; Zusammenhang von Krystallf. und Circularpolarisation 2; Zusammenhang der Circularpolarisation mit der hemiädrischen Hemisymmetrie 3; Zusammenhang von Krystallf. und Pyroelectricität 6; Structur der Krystallwürfel mit Pyramidenflächen 6; Cohäsion des Steinsalzes in krystallographisch verschiedenen Richtungen 7; Vertiefungen auf Quarzflächen 8; Krystallf. von Cyanverbindungen 8.  
 Kupfer : Capillaritätsconstante 34; Wärmeausdehnung 85; Absorption von Gasen durch galvanisch niedergeschlagenes Kupfer 279; Nachweis 897; Best. 898; Schmelzp. und Flüchtigkeit 993; Gewinnung 994; Anwendung des Bessemerprocesses 999; Vork. von Gediegenkupfer 1188; Kryst. 1189.  
 Kupferglanz, Vork. 1194; Pseudomorphose nach Kupferkies 1251.  
 Kupferindig, Vork. 1194.  
 Kupferkies, Vork. 1194.  
 Kupferlasur, Zus. 1247.



Kupfornickel, antimonhaltiger 1190.  
 Kupferoxyd, Verh. 280.  
 Kupferoxychlorid, wasserhaltiges 281.  
 Kupferoxydul, Verh. 280.  
 Kupfersalhydrarnylid 606.  
 Kupfersalhydranilid 606.  
 Kupfersalhydrotoluylenamid 606.  
 Kupferwismuthglanz, Vork. und Zus. 1195.

Labradorit, Zus. 1210, 1213; mikroskopische Untersuchung 1213.

Laburnin 734.

Lack für Schuhe 1152.

Lactid, Darst. 581.

Lanthanhyperoxyd, Eig. 258.

Lanthanoxyd, Eig. 258.

Lappa tomentosa, Inulingehalt 747.

Lasurstein, Vork. 1228.

Laumontit, Vork. 1223, 1224.

Laurit, Vork. 1195.

Lava, Einschlüsse 1185; basaltische Laven 1270; Vesuvlaven 1274; Aetnalaven 1274.

Leadhillit, Vork. 1242.

Leberthran, Verh. und Zus. 1188.

Lederlöthe 1152.

Lederöl 1152.

Leguminsäure 806.

Leinöl, Verh. 1137.

Lemna minor, Aufnahme von Kiesel-erde 801.

Lepidolith, Darst. des kohlens. Lithions 258; Eintheilung 1217.

Leuchtenbergit, Const. 1222.

Leuchtgas, Einfluß des Wasserstoffgehaltes 1023; Darst. 1188; Wassergehalt 1134; Gewinnung des Benzols 1134; Einfluß auf Pflanzen 1134; Lichtstärke bei Zutritt von Luft 1134.

Leucin, Verh. im Organismus 811.

Leucit, Einschlüsse 1185; Vork. 1214; Pseudomorphose nach Leucit 1252.

Levulin 748.

Licht: Messung der Lichtstärke 162; Messung des farbigen Lichtes 163; Sichtbarkeit ultravioletter Strahlen 163; Nichteinwirkung des Sonnenlichtes auf Verbrennung 163; Zersetzungserscheinungen durch Licht 163; Einwirkung des Sonnenlichts auf Jodkalium 164; Einfluß versch. Lichtstrahlen auf die Zers. der Kohlensäure und die Wasserverdampfung bei Pflanzen 164; Einfluß des künst-

lichen Lichts auf die Reduction der Kohlensäure durch die Pflanzen 164; Erscheinungen der Wolkenbildung im Lichtstrahl 164; chemische Wirkungen des Lichts und Polarisierung des letzteren durch Substanzen in Wolkenform 165; Polarisator 166; Beleuchtung transparenter Körper 166; blaues Licht des Wassers 167; Farbe und Phosphoreszenz 167, des Seewassers 167; Fluoreszenz 168; Refractionsäquivalente der Elemente 172; Brechung und Dispersion 174; Lichtabsorption der Luft 174; Spectralanalyse 174.

Lithion, Gewinnung aus Lepidolith 258; Nachweis 885.

Lithoreactif 1025.

Löffelkraut, Oel 634.

Lösung: Theilung der Körper zwischen zwei Lösungsmitteln 45; Zustand der Salze in ihren Lösungen 49; Einfluß der Temperatur auf die Lösl. der Salze in Wasser 51; Lösl. von Salzen in Lösungen anderer Körper 53; Uebersättigung, Ueberschmelzung und Lösung 54, 55; Temperaturerniedrigung durch Auflösung von Salzen 55; sp. G. wässriger Lösungen 61; Wärmebindung bei Ausdehnung 78; Wärmewirkung bei Verdünnung 119; chemische Lösung und zweiter Satz der mechanischen Wärmetheorie 182; electriche Wirkungen bei Lösung von Salzen in Wasser 148.

Lösa, Zus. 1275.

Lophin, Bild. 669.

Loxoklas, Zus. 1211.

Luft: Verh. beim Erhitzen unter Druck 70; Moleculargeschwindigkeit 76; sp. W. 88; Lichtabsorption 174.

Lutein, Vork. und Eig. 816.

Lydin 1167.

Magensaft, Ausscheidung freier Salzsäure 810.

Magnesia, Trennung von Kalk 886, von Mangan 891; Verb. mit Chromoxyd 893.

Magnesium, Wärmeausdehnung 86; Anwendung des Drahtes zu Versuchen 193; Magnesium als Reductionsmittel für Metallsalze 919.

- Magneteisen**, Krystallf. 1201; Zus. 1201; Vork. 1201.  
**Magnetismus**: electromagnetische Rotation von Flüssigkeiten 159; Magnetisierbarkeit des Stahls und Eisens 159; transversaler Magnetismus des Eisens und Stahls 159; Einfluß mechanischer Veränderungen auf magnetische Drehungsfähigkeit 159; Einfluß tönender Schwingungen auf den Magnetismus des Eisens 160.  
**Magnetkies**, Zus. 1194.  
**Mais**, Bestandtheile 795; Maisbrennerei 1113.  
**Maisfibrin**, Darst. und Eig. 804.  
**Maisspindeln**, Verwerthung als Viehfutter 1099.  
**Malzextract**, Zus. 1103.  
**Mangan**, Best. 886; Trennung von Magnesia 891; Entfernung aus Zinklösungen 896.  
**Manganoxyd**, krystallisirtes 251.  
**Mangans. Baryt**, Bild. 262.  
**Mangans. Kalk**, Darst. und Verwerthung 1052.  
**Manganspath**, Krystallf. 1244.  
**Mangansuperchlorid**, Absorptionsspectrum 184.  
**Mannit**, Vork. und Acetylderivate 752.  
**Mariotte'sches Gesetz**: Einfluß der Temperatur auf die Abweichungen 68; Abweichung der Gase von dems. 71; Verh. der Dämpfe gegen das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz 71; Apparat zur Demonstration 190.  
**Markasit**, Pseudomorphose nach Glasern 1251, nach Polybasit 1251.  
**Marron**, 1168.  
**Matras**, Anw. 68.  
**Meconin**, Bild. 729; Verh. 730.  
**Meerwasser**, Dichtigkeit und Gefrierpunkt 81; Farbe, Phosphorescenz 167.  
**Melanilin**, Eig. 634.  
**Melanoximid** 634.  
**Melaphyr**, Zus. 1265.  
**Melasse**, Homologes der Asparaginsäure 650.  
**Melissylalkohol**, Vork. und Verh. 784.  
**Melissylschwefelsäure** 785.  
**Mellithsäure** 584.  
**Mellithsäurechlorid** 584.  
**Mennige**, Gehalt an Superoxyd 1056.  
**Menthol**, Verh. zu Jodwasserstoff 334.  
**Mesitylen**, Verh. zu Chromsäurechlorid 339; Derivate 418.  
**Mesotyp**, Const. 1228.  
**Messing**, Wärmeausdehnung 85.  
**Metaamidotoluolsulfosäure** 401.  
**Metaamidotoluolsulfos. Baryt** 401.  
**Metaamidotoluolsulfos. Kali** 401.  
**Metaamidotoluolsulfos. Kalk** 401.  
**Metaamidotoluolsulfos. Natron** 401.  
**Metabromtoluolsulfhydrat (und Salze)** 408, 410.  
**Metabromtoluolsulfchlorid** 408, 410.  
**Metabromtoluolsulfosäure** 407, 409.  
**Metabromtoluolsulfos. Blei** 409.  
**Metabromtoluolsulfos. Kalk** 407, 409.  
**Metabromtoluolsulfos. Natron** 407, 409.  
**Metachlornitrobenzonitril** 617.  
**Metachlorsalicylaldehyd** 508.  
**Metadiazophenol-schweflgs. Natron** 672.  
**Metajodbenzoesäure**, Bild. 558.  
**Metalloxyde**, krystallisirte 251; Versuche über die bei Reduction der Metalloxyde erforderlichen Temperaturen 252.  
**Metanaphtalin**, Vork. 788.  
**Metanitrotoluol** 898, 899.  
**Metanitrotoluolsulfos. Baryt** 400.  
**Metanitrotoluolsulfos. Blei** 400.  
**Metapectinsäure**, Vork. 792.  
**Metatoluidin** 677, 678.  
**Meteoriten**: in Sammlungen 1294; Explosionen der Meteore 1294; allgemeine Eigenschaften und nähere Bestandtheile 1294; deutsche: Kriekenberg 1296; österreichisch-ungarische: Breitenbach 1297; französische: Kerneuve 1298; italienische: Gurgenti 1299; Mailand 1299; schwedische: Hessel 1300; russische: Nertschinsk 1300; afrikanische: Sétif 1300; indische 1301; amerikanische: Auburn 1301; Losttown, Francfort 1302; Trenton, Weston 1303; mexicanische 1304; australische 1304.  
**Methyläthylacetylen** 834.  
**Methylaldehyd** 501.  
**Methylalkohol**, Gährung 307; Erkennung 928.  
**Methylbisulfidoxyd** 352.  
**Methylbrucinitrijodid** 716.  
**Methylbutyryl**, Darst. und Verh. 513.  
**Methylchiniditrijodid** 716.  
**Methylchininitrijodid** 716.  
**Methylchloracetol**, Reindarst. und Verh. zu Schwefelsäure 837.

- Methylcinchonintriiodid 716.  
 Methylformamid 601, 618.  
 Methylmercaptan, Bild. 836.  
 Methylnaphtalin 490.  
 Methylnitrosalicylsäure 565.  
 Methylnormeconin, Bild. 729.  
 Methylnormarcotin, Eig. 728; Verh. 729.  
 Methylnoropiansäure, Bild. 729.  
 Methylönanthol, Bild. und Siedep. 874.  
 Methylselenige Säure-Salzsäure 215.  
 Methylstrychnintriiodid 716.  
 Methylsulfaldehyd 502.  
 Methylsulfid, Verh. zu Aethylenbromid 353.  
 Methylsulfosäure, Verh. zu Kali 836.  
 Methylthymol 466.  
 Methylthymolsulfos. Baryt 471.  
 Metinulin 748.  
 Milch, Zus. 808; Analyse 972; condensirte Milch 1101; Theorie des Butterns 1101.  
 Milchsäure, Bild. 584; Nachweis im Harn 979.  
 Milchsäureanhydrid, Darst. 584.  
 Milchzucker, Acetylderivate 752.  
 Mineralogie: Mineralsystem 1181; mikroskopische Untersuchung 1181; mineralogische Topographie 1181; Lösl. der Mineralien in Schwefelnatrium 1182; Einschlüsse 1182; Pseudomorphosen 1251; Paragenesis 1252.  
 Mörtel, Zus. 1069.  
 Mohnöl, Verh. 1137.  
 Molecularconstruction, Beziehung zu Krystallf. und Circularpolarisation 1.  
 Moleculargeschwindigkeit unvollkommener Gase 74.  
 Moleculargewicht einiger Oxydulverbindungen 17.  
 Molecularverbindungen, Bestehen ders. in Gasform 14; Merkmale derselben und Werthigkeit von N, P und S 15.  
 Molecularwirbel, Wärmeernegie derselben 99.  
 Molybdän, Darst. 288.  
 Molybdänsäure, Nachweis 917; Trennung von Phosphorsäure 917.  
 Monoacetylcellulose 750.  
 Monoacetylsaliretin 755.  
 Monoäthylsulfoharnstoff, Darst. und Entschwefelung 648.  
 Monobenzohelicin 763.  
 Monobenzosalicin 761.  
 Monobromacetxyloid 689.  
 Monobromäthylbenzol 411.  
 Monobromäthylen, Verh. zu Zinkäthyl 364.  
 Monobromanthrachinon 494.  
 Monobrombenzoesäure, Bild. 558.  
 Monobromdibenzyl 426.  
 Monobromessigsäure, Bild. 517.  
 Monobrommaleinsäure, Bild. und Eig. 549.  
 Monobrommaleins. Baryt 550.  
 Monobrommaleins. Silber 550.  
 Monobromnaphtalinsulfosäure ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) 476.  
 Monobromnaphtalinsulfos. Baryt ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) 477.  
 Monobromnaphtalinsulfos. Blei ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) 477.  
 Monobromnaphtalinsulfos. Kali ( $\alpha$ ) 477.  
 Monobromnaphtalinsulfos. Kalk ( $\beta$ ) 477.  
 Monobromoxytoliden 496.  
 Monobromphenylessigsäure 570.  
 Monobrompiperonal 596.  
 Monobromsalicylaldehyd 509.  
 Monobromsalicylsäure 568.  
 Monobromsalicylsäureanhydrid 568.  
 Monobromsalicyls. Methyl 568.  
 Monobromtoluidin 678, 684.  
 Monobromtoluol 677.  
 Monobromtoluylen ( $C_{14}H_{11}Br$ ), Verh. zu Wasser 495.  
 Monobromtoluylendiamin 688.  
 Monochloracetonitril, Verh. zu Ammoniak 614.  
 Monochloräthylbenzol 413; Verh. zu Cyankalium 414.  
 Monochlorbenzol, Oxydation 553.  
 Monochlorbenzonitril 616.  
 Monochlorbenzylchlorid, Verh. zu Ammoniak 670.  
 Monochlorcrotonsäure, Darst. und Eig. 545.  
 Monochlorcrotons. Aethyl 547.  
 Monochlorcrotons. Ammoniak 546.  
 Monochlorcrotons. Baryt 546.  
 Monochlorcrotons. Blei 547.  
 Monochlorcrotons. Kali 546.  
 Monochlorcrotons. Kalk 546.  
 Monochlorcrotons. Kobalt 547.  
 Monochlorcrotons. Kupfer 547.  
 Monochlorcrotons. Magnesia 546.  
 Monochlorcrotons. Mangan 547.  
 Monochlorcrotons. Methyl 547.  
 Monochlorcrotons. Natron 546.  
 Monochlorcrotons. Nickel 547.  
 Monochlorcrotons. Quecksilber 547.  
 Monochlorcrotons. Silber 547.  
 Monochlorcrotons. Thallium 547.  
 Monochlorcrotons. Zink 547.  
 Monochlordinitronaphtalin 484.

- Monochlorhydrophloron 464.  
 Monochlormesitylen 418.  
 Monochlornaphtalin 484.  
 Monochlornaphtalintetrachlorid 483.  
 Monochlornitrobenzoesäure, Bild. 555.  
 Monchlorphenol 441.  
 Monochlorphenylessigsäure 570.  
 Monochlorphloron 462.  
 Monochlortoluhydrochinondisulfos. Kali 459.  
 Monochlortoluidin 681.  
 Monoformin, Bild. und Eig. 882.  
 Monojodphenol 429.  
 Mononitroazoxybenzol, Reduction 678.  
 Mononitrobromtoluol 678.  
 Mononitrochlorsalicylaldehyd 509.  
 Moringersäure, Acetylverbindungen 753.  
 Morphin, Verh. zu Salzsäure 723; Best. 942; Untersch. von Papaverin 943.  
 Morphintetrajodid 714.  
 Muconsäure, Ueberführung in Adipinsäure 542.  
 Mutterkorn, Cholesteringehalt 789; Bestandtheile und Asche 796; Nachweis 951.  
 Mutterkornöl, Zus. 796.  
 Mykinulin, Vork. und Eig. 792.  
 Mykogummi, Vork. und Eig. 791.  
 Myristinsäure, Bild. 530.  
  
 Namaqualit, Zus. und Eig. 1205.  
 Naphtalin : Einw. von Chromsäurechlorid 338; Const. 479; Chlorderivate 483.  
 Naphtalincarboxylsäure 592.  
 Naphtalincarboxyls. Aethyl, Darst. 592.  
 Naphtalinroth, Bild. und Const. 700.  
 Naphtalinscharlach 1168.  
 Naphtalinsulfosäure ( $\alpha$ ,  $\beta$ )-Amid-, -Chlorid, -Mercaptan 480.  
 Naphtalintetrachlorid 483.  
 Naphtobioxyl 477.  
 Naphtoësäure ( $\beta$ ) 481.  
 Naphtoës. Baryt ( $\beta$ ) 482.  
 Naphtoës. Kalk ( $\beta$ ) 482.  
 Naphtoës. Silber ( $\beta$ ) 482.  
 Naphtol ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) 485, 490.  
 Naphtolacetyläther ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) 487.  
 Naphtoläther ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) 486.  
 Naphtolsulfosäure ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) 488.  
 Naphtolsulfos. Blei ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) 488, ( $\beta$ ) 489.  
 Naphtolsulfos. Kalk ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) 489.  
 Naphtylsulphydrat 480.  
 Narceïn, Nachweis 942.  
 Narceïnesquijodid 714.  
 Narceïntrijodid 714.  
 Narcotin, Verh. zu ClH und JH 726 Eig. 728; Verh. 729; Const. 730.  
 Narcotintrijodid 714.  
 Natracetäther, Einw. von Chloroessigsäure 521.  
 Natrium : Atomicität 18; Verh. zu Chlor 252, zu Salpetersäure 258; Löthrohrreaction 882.  
 Natriumacetylnylbenzol 424.  
 Natriumäthylat, Eig. und Verh. zu Essigsäure 518.  
 Natriumeisenkupfersulfuret - Kupfersulfid 201.  
 Natriumplatin - Oxyulfoplatinostannat 297.  
 Natriumplatin - Sulfoplatinat 202.  
 Natriumplatin - Sulfostannat 203.  
 Natron, Nachweis 880.  
 Nephelindolerit, Zus. 1268.  
 Nickel : Wärmeausdehnung 85; Atomgewicht 271; Condensation von Wasserstoff 272; Trennung von Kobalt 895, von Eisen 896.  
 Nickelseisen, Best. in Meteoriten 892.  
 Niobsäure, Verh. 289.  
 Nitrile, Darst. 611; Verh. zu Bromwasserstoff 612.  
 Nitroacettoluid 402.  
 Nitroäthylbenzol ( $\alpha$  und  $\beta$ ) 414.  
 Nitroäthylbenzolsulfos. Baryt ( $\alpha$  u.  $\beta$ ) 415.  
 Nitroanisylnitril 613.  
 Nitrobenzol, Wärmeleitung 143; Verh. zu Brom- und Chlorwasserstoff 387.  
 Nitrobenzonitril 613.  
 Nitrobenzylsulfocyanid 629.  
 Nitrochlormesitylen 419.  
 Nitrocyanaphtyl ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) 693.  
 Nitrodibrombenzol ( $\alpha$  und  $\beta$ ) 388.  
 Nitroglycerin, Darst. 1065.  
 Nitromeconin 730.  
 Nitrooxytoluylsäure 573.  
 Nitrooxytoluyls. Kalk 573.  
 Nitrophenylpropionsäure 581.  
 Nitrophtalsäure, Bild. und Eig. 577; Reduction 651.  
 Nitrophtals. Aethyl 578.  
 Nitrophtals. Ammoniak 577.  
 Nitrophtals. Baryt 577, 578.  
 Nitrophtals. Blei 577.  
 Nitrophtals. Kali 577.  
 Nitrophtals. Kupfer 577.  
 Nitrophtals. Silber 578.  
 Nitrophtals. Zink 577.  
 Nitroprusside 325.

- Nitrosalicylsäurenitril 616.  
 Nitrosoazobenzol 808.  
 Nitrosodibenzylamin 670.  
 Nitrosokörper 805.  
 Nitrosooxindol, Const. 306.  
 Nitrotoluidin ( $\gamma$ ) 402.  
 Nitrotoluol 898.  
 Nitrotoluolsulfosäure 400.  
 Nitrotoluylsäure, Darst. und Eig. 572.  
 Nitrotoluyls. Baryt 572.  
 Nitrotoluyls. Blei 572.  
 Nitrotoluyls. Cadmium 672.  
 Nitrotoluyls. Kalk 572.  
 Nitrotrichlorbenzoesäure, Darst. und Eig. 556.  
 Nitrotrichlorbenzoes. Baryt 556.  
 Nitrotrichlorbenzoes. Kalk 556.  
 Nontronit, Zus. 1220.  
 Nordlichtspectrum 180.  
 Normeconin, Bild. 729.  
 Nornarcotin, Bild. und Eig. 726.  
 Noropiansäure, Bild. 729.  
 Nucitannin 782.  
  
 Oberflächen, Einfluß chemisch reiner 24.  
 Octacetylrohrzucker 751.  
 Octochlorlepiden 499.  
 Octomethyleucanilin 697.  
 Octylalkohol 368, 369, 370; Oxydation 373.  
 Octylen 368, 369; Oxydation 374.  
 Octylenoxyd, Bild. und Eig. 374.  
 Octylglycolacetochlorhydrin, Darst. und Eig. 374.  
 Octylsäure, Darst. und Eig. 372.  
 Octyls. Baryt 372.  
 Octyls. Blei 372.  
 Octyls. Kalk 372.  
 Octyls. Kupfer 372.  
 Octyls. Natron 372.  
 Octyls. Octyl 371.  
 Octyls. Quecksilberoxyd 373.  
 Octyls. Silber 373.  
 Octyls. Zink 372.  
 Octylwasserstoff (Octan) Eig. 368; Darst. und Eig. 373.  
 Oele, fette, Eig. und Reactionen 1137; Reinigung 1138.  
 Oelpergament 1174.  
 Oenanthol, Condensirung 506.  
 Ohrenschmalz, Zus. 818.  
 Oligoklas, Vork. 1212.  
 Olivenit, Vork. 1235.  
 Olivenöl, Verh. 1137; Entfärbung und Reinigung 1138.  
 Olivin, Einschlüsse 1185; Vork. 1208.  
 Opal, optische Erscheinungen 175.  
 Ophelia chirata, Bestandtheile und Asche 771.  
 Opheliasäure, Darst. und Eig. 772.  
 Opiansäure, Bild. 729; Verh. 729.  
 Opium, Zus. 797.  
 Orthit, Vork. und Krystallf. 1215.  
 Orthoameisenäther, Verh. zu Ammoniak und Anilin 657.  
 Orthoamidodichlorphenol 485.  
 Orthoamidotoluolsulfosäure 404.  
 Orthobrombenzoesäure, Bild. 558; Verh. 558.  
 Orthochlorbenzoesäure, Bild. 553.  
 Orthochlorbenzoes. Kalk 553.  
 Orthochlortoluol, Darst. 553.  
 Orthodiazophenol-schweifigs. Natron 672.  
 Orthoklas, Krystallf. 1210, Zus. 1211.  
 Orthonitrobenzoesäure, Bild. 403.  
 Orthonitrodichlorphenol 434.  
 Orthonitrodichlorphenoläthyl 435.  
 Orthonitrodichlorphenolammonium 434.  
 Orthonitrodichlorphenolbaryum 434.  
 Orthonitrodichlorphenolblei 435.  
 Orthonitrodichlorphenolcalcium 435.  
 Orthonitrodichlorphenolkupfer 435.  
 Orthonitrodichlorphenolmagnesium 435.  
 Orthonitrodichlorphenolnatrium 434.  
 Orthonitrodichlorphenolsilber 435.  
 Orthonitrotoluol 402.  
 Orthonitrotoluolsulfos. Baryt 408.  
 Orthonitrotoluolsulfos. Blei 403.  
 Orthotoluidin 676.  
 Orthotoluylsäure 417.  
 Orthotoluyls. Baryt 417.  
 Orthotoluyls. Kalk 417.  
 Orthoxylol 416.  
 Osmium, Wärmeausdehnung 85.  
 Ottrelit, Const. 1222.  
 Oxalohydroxamsäure 610.  
 Oxalohydroxams. Baryt 610.  
 Oxalohydroxams. Silber 610.  
 Oxalsäure, Lösl. 47; Reduction 301; Oxalätherarten und Chlorzink 305; Titrirung mit Oxalsäure 933.  
 Oxals. Acetonin, Darst. und Zus. 664.  
 Oxals. Aethyl, Wärmeleitung 148; Einw. von Aethernatron und Aetherkali 537.  
 Oxals. Amyl, Wärmeleitung 148.  
 Oxals. Chlortoluidin 681.  
 Oxals. Kalk, Best. im Harn 977.  
 Oxals. Manganoxydul 537.  
 Oxals. Metatoluidin 677.  
 Oxals. Orthotoluidin 676.

- Oxals. Silber 537; Verh. zu Brom 304.  
 Oxalursäure, Verh. zu übermangans. Kali 623.  
 Oxalylphenylallylcarbamid 636.  
 Oxalylphenylthiosinnamin 635.  
 Oxalyltolylthiosinnamin 637.  
 Oxamid, Verh. zu Schwefelkohlenstoff 243, 600.  
 Oxamylamin 661.  
 Oxamylammoniumchlorid 661.  
 Oxamylammoniumchlorid - Platinchlorid 661.  
 Oxanthracen 493.  
 Oxybenzoësäure, Destillation mit Kalk 427; Verh. 562.  
 Oxybenzoësäurediäthyläther 562.  
 Oxybenzoës. Aethyl, Verh. zu Natrium und Kohlensäure 561; Eig. 563.  
 Oxybenzoësulfosäure, Darst. und Eig. 560.  
 Oxybenzoësulfos. Baryt 561.  
 Oxybenzoësulfos. Blei 561.  
 Oxybenzoylharnstoff 656.  
 Oxybenzuramid 656.  
 Oxybenzuraminsäure, Bild. 653; Verh. 654, 655.  
 Oxybenzuramins. Blei 656.  
 Oxybenzuramins. Kalk 656.  
 Oxybuttersäure ( $\beta$ ), Darst. und Eig. 535.  
 Oxybutters. Blei 536.  
 Oxybutters. Kalk 536.  
 Oxybutters. Kupfer 536.  
 Oxybutters. Natron 536.  
 Oxybutters. Silber 536.  
 Oxybutters. Zink 536.  
 Oxycannabin, Bild. und Verh. 789.  
 Oxylepiden, Bild. 499.  
 Oxymandelsäure, Vork. und Eig. 810.  
 Oxymandels. Kalk 811.  
 Oxymesitylensäure 420.  
 Oxymesitylens. Baryt 421.  
 Oxymesitylens. Kalk 421.  
 Oxynurin (Betaïn) 658.  
 Oxyphenylpropionsäure (Hydroparacumarsäure), Darst. und Eig. 581.  
 Oxyphenylpropions. Baryt 582.  
 Oxyphenylpropions. Silber 582.  
 Oxypropionsäure ( $\beta$ ), Darst. und Eig. 531.  
 Oxypropions. Baryt ( $\beta$ ) 532.  
 Oxypropions. Blei ( $\beta$ ) 532.  
 Oxypropions. Kalk ( $\beta$ ) 532.  
 Oxypropions. Zink ( $\beta$ ) 532.  
 Oxyquecksilberphenyl 392.  
 Oxsulfocarbamins. Ammonium 627.  
 Oxytoliden, Bild. 496; Const. 497.  
 Ozon, Nachweisung 194.  
 Palatinite 1254.  
 Palladium, Wärmeausdehnung 85; galvanisches Verh. 298.  
 Palladiumwasserstoff 298.  
 Palmkernöl, Verwerthung der Rückstände als Viehfutter 1099.  
 Palmöl, Gewinnung 1139.  
 Papaverin, Unterscheidung von Morphin 943.  
 Papaverintrijodid 714.  
 Paraanthracen 491.  
 Parabansäure, Verh. zu salpetriger Säure, zu übermangans. Kali 623.  
 Parachlorbenzoësäure, Bild. 553.  
 Parachlortoluidin 683.  
 Paraffin, Capillaritätsconstante 35; Wärmeausdehnung 85; Verh. zu Jodwasserstoff 334; Nachweis in Wachs 971.  
 Paraglobulin 802.  
 Paragonit, Zus. und Eig. 1218.  
 Paramidobenzonitril 614.  
 Paramidophenylelessigsäure, 571.  
 Paramidophenylelessigs. Kupfer 751.  
 Paramidophenylelessigs. Silber 571.  
 Paramidotoluolsulfosäure 339.  
 Paranitrobenzonitril 613.  
 Paranitrophenylelessigsäure 571.  
 Paranitrophenylelessigs. Aethyl 571.  
 Paranitrophenylelessigs. Blei 571.  
 Paranitrophenylelessigs. Kupfer 571.  
 Paranitrophenylelessigs. Natron 571.  
 Paranitrophenylelessigs. Quecksilber 571.  
 Paranitrophenylelessigs. Silber.  
 Paranitrotoluol 398.  
 Paranitrotoluolsulfos. Baryt 399.  
 Paranitrotoluolsulfos. Blei 399.  
 Paraphenolsulfosäure, Bild. 441.  
 Paratoluidin 675.  
 Paraweinsäure, Bild. 551.  
 Paraweins. Baryt 551.  
 Paraweins. Kali 551.  
 Paraweins. Kalk 551.  
 Parmelia scruposa, Bestandtheile und Asche 769.  
 Patchoulicampher 782.  
 Patellarsäure, Darst. und Eig. 768.  
 Pauspapier 1175.  
 Pechstein, Verh. zu Wasser 1257; Zus. 1264.  
 Pectinzucker, Capillaritätsconstante 35.  
 Pegmatolith, mikroskopische Structur 1211.



- Pellutein 740.  
 Pelosin 789.  
 Pencatit 1244.  
 Pentabenzarbutin 756.  
 Pentabrombenzoesäure, Darst. und Eig. 560.  
 Pentabrombenzoes. Ammoniak 560.  
 Pentabrombenzoes. Kalk 560.  
 Pentabromsafrol 784.  
 Pentacetarbutin 756.  
 Pentacetylululin 749.  
 Pentacetylphloridzin 760.  
 Pentachlorbenzylalkohol 557.  
 Pentachlordimethyl 505.  
 Pentachlorlepiden 499.  
 Pentachloroxytoliden 497.  
 Pentadecylenwasserstoff, Bild. und Sp. 333, 334.  
 Pentapropylen, Bild. und Siedep. 331; Reduction 331.  
 Perlit, Verh. zu Wasser 1258.  
 Perubalsam, Bestandtheile 579, 580.  
 Petroleum, electrische Leitfähigkeit 158; Zus. und Verwendung zur Heizung 1126; Vork. 1129; Destillation 1129; Entzündungstemperatur 1130; Prüfung 1130; Aufbewahrung 1130; Verwendung beim Vulcanisiren 1130.  
 Pfefferminzöl, Nachweis von Copaivaöl 1967.  
 Pflanzen: Einfluss verschiedener Lichtstrahlen auf die Zersetzung der Kohlensäure und die Wasserverdampfung bei Pflanzen 164; Einfluss des künstlichen Lichts auf die Reduction der Kohlensäure 164; Entwicklung und Ernährung: Reifen der Weintrauben 798, der Früchte 799; Einfluss des Lichtes auf die Zersetzung der Kohlensäure 799; Beziehung zwischen Transpiration der Luftorgane und Assimilation der Bodenbestandtheile (bei Tabak) 800; Phosphate in Samen 800; Aufnahme von Kieselerde durch Wasserpflanzen 801.  
 Pflanzenfaser: Bleichung 1144; Trennung von Thierfaser 1147.  
 Pflanzenleim, Hafergliadin 805.  
 Pflanzennährstoffe: Kochsalz 1089; Pflanzenaschen 1089; Aufnahme von Natron 1090; Kartoffelcultur 1090; Bedeutung von Eisen, Chlor, Brom, Jod und Natron (Bleichsucht, Gelbsucht) 1091; Wassercultur 1092; Chlor 1092; Hefenpilz 1092; Keimung der Schminkbohne 1098; Zeit der Aufnahme von Nährstoffen 1094; Einfluss des Lichts 1095; Einfluss der Verdunstung auf die Wanderung der löslichen Bestandtheile 1096; Athmen der Früchte und Veränderung beim Liegen 1097; Einfluss von Leuchtgas 1134.  
 Phenakonsäure, Verh. 548.  
 Phenakonsäurechlorid 549.  
 Phenakons. Aethyl 549.  
 Phenetolparasulfosäure 443.  
 Phenetolsulfosäure 443.  
 Phenetolsulfos. Baryt 443.  
 Phenetolsulfos. Blei 443.  
 Phenetolsulfos. Kali 443.  
 Phenetolsulfos. Silber 443.  
 Phenol, Erstarrungspunkt der wässrigen Lösung 58; Bild. 336, 427, 429, 459; Molecularverbindungen 427; Vork. 460; Nachweis 981.  
 Phenol-Chinin 428.  
 Phenoldisulfosäure, Bild. 441.  
 Phenol-Kali 427.  
 Phenol-Kupferoxyd 428.  
 Phenol-Quecksilberoxyd 428.  
 Phenolsulfosäure ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) 439, 440.  
 Phenylallylharnstoff 636.  
 Phenylammoniumkobaltcyanid 314.  
 Phenylammoniumkobaltcyanid-Phenylammoniumoxydhydrat 316.  
 Phenylangelicasäure, Darst. und Eig. 583.  
 Phenylangelicas. Baryt 583.  
 Phenylangelicas. Kalk 583.  
 Phenylbichloressigsäure 571.  
 Phenylbromessigsäure 570.  
 Phenylchlororessigsäure 570.  
 Phenyllessigs. Aethyl 570.  
 Phenyllessigs. Methyl 570.  
 Phenylglycocoll, Verh. im Organismus 811.  
 Phenylpropions. Natron, Bild. 424.  
 Phenylpropionsäure, Bild. 414; Derivate 581.  
 Phenylpropions. Kalk 414.  
 Phenylpurpursäure 702.  
 Phenyls. Kali, Reagens auf Wasser 932.  
 Phenylsenföl, Bild., Verh. 639.  
 Phenylstyröl 570.  
 Phenylthiosinnamin, Darst. und Verh. 684; Kryst. 688.  
 Phenylthiosinnamindicyanid 685.  
 Phenylthiosinnamindijodid 685.  
 Phenylurethan, geschwefeltes 631; halbgeschwefeltes 680.  
 Phloretin, Const. und Derivate 759.  
 Phloretinanilid 761.  
 Phloretinsäure, Verh. zu schmelzendem Kali 581.

- Phloridzin, Const. und Derivate 759.  
 Phloridzindianilid 760.  
 Phloron 461.  
 Phonolith, Verh. zu Wasser 1258.  
 Phosgen vgl. Kohlenoxychlorid.  
 Phosphamide 286.  
 Phosphat von der Insel Redonda, Zus. 1235.  
 Phosphatconcretionen, Südcarolina 1233; Russisch-Podolien 1234.  
 Phosphatkugeln aus den Kreideschichten Russisch-Podoliens 1084.  
 Phosphonitril 237.  
 Phosphor : Werthigkeit 15; Diathermansie 137; Einw. von Ammoniak 234; Nachweis 858; Darst. aus Phosphorit 1033.  
 Phosphorchlorid, Dampfd. 15, 77.  
 Phosphorescenz des Seewassers 167; Phosphorescenzexcitation 167; Einw. verschieden brechbarer Strahlen auf phosphorescirende Körper 167.  
 Phosphoroscop, electrisches 172.  
 Phosphorsäure, Darst. krystallisirter 236; Best. 860; Trennung von Uran 916, von Molybdänsäure 917; Herstellung der Uranlösung zur Best. 977.  
 Phosphorsäurenaphtholäther ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) 487.  
 Phosphorsäure-Phenol, Verh. zu Schwefelsäureanhydrid 442.  
 Phosphors. Harnstoff 643.  
 Phosphors. Natron : Temperaturerniedrigung durch Lösung 57.  
 Phosphors. Ratanhin 775.  
 Phosphors. Thymol 468.  
 Phosphors. Uranoxyd, Ueberführung in salpeters. 286.  
 Phosphorsulfochlorid ( $\text{PSCl}_2$ ) 239.  
 Phosphorwasserstoff ( $\text{P}_2\text{H}$ ) 234; Darst. 235; Verh. zu Chloriden 235.  
 Phosphorzink, Darst. 235, 273.  
 Photographie : Emailphotographie 1081; Erzeugung farbiger Photographieen 1175; Entwicklungsflüssigkeit für Silberbilder 1176; Albuminpapier 1176; Verwendung von Uransalzen 1176; Anfertigung von Kohle- oder Pigmentbildern 1177; Vervielfältigung der Photographieen mittelst der Presse (Albertotypie) 1178; photographische Abdrücke auf Malerleinwand 1179; Auffrischen alter Photographieen 1180; Aufziehen der Photographieen (Unbrauchbarkeit des Caoutchouc) 1180.  
 Photometer 163.  
 Phtalalkohol-Anhydrid 301.  
 Phtalelessigsäure-Anhydrid 301.  
 Phtalsäure-Aldehyd 301.  
 Phtalsäure-Anhydrid, Bild. 587.  
 Phycophäin 792.  
 Phycoxanthin 792.  
 Picit, Vork. und Zus. 1235.  
 Picolin, Bild. und Const. 706.  
 Pikraminsäure, Verh. zu Harnstoff 653.  
 Pikrina. Kali, Verbrennung 1063; Darst. 1063; Explosion 1064.  
 Pinakon 512.  
 Piperinsäure, Eig. und Derivate 592.  
 Piperina. Aethyl 593.  
 Piperintrijodid 716.  
 Piperonal 593.  
 Piperonylsäure 594.  
 Piperonyls. Baryt 595.  
 Piperonyls. Kali 595.  
 Piperonyls. Silber 595.  
 Piperonyls. Zink 595.  
 Pisum maritimum, Asche 1069.  
 Plagionit, Vork. und Kryst. 1195.  
 Platin : Wärmeausdehnung 85; electromotorische Kräfte bei Berührung mit verschiedenen Flüssigkeiten 147; Analyse von Platinsalzen 918; Verwendung alter Platintiegel 991.  
 Platinbasen, neue Gruppe von Doppelchloriden 292.  
 Platinverbindungen, krystallisirte 296.  
 Polarisation electrischer Säulen 153; Best. der electrolytischen Polarisation 153; electrische Polarität der amalgamirten Zinkelectroden in schwefels. Zinkoxyd 153; Polarisation des Lichts durch Substanzen in Wolkenform 165.  
 Polarisator 166.  
 Polyargyrit, Eig. und Zus. 1197.  
 Polyhalit, Zus. 1240.  
 Polypropylene, Bild. 380.  
 Polyvaleral 530.  
 Porcellan, Verh. zu kochenden Lösungen 820.  
 Porphyr, Zus. 1263.  
 Porphyrtuff, Zus. 1263.  
 Potasche, Zus. 1035.  
 Predazit 1244.  
 Propan, Darst. und Derivate 356.  
 Propionaldehyd, Eig. 506.  
 Propionsäure, Bild. 306; Vork. 515.  
 Propions. Aethyl 525.  
 Propions. Butyl 525.  
 Propions. Propyl 524.  
 Propyläther 359.



- Propyläthyläther 359.  
 Propylalkohol, Darst. und Eig. 358, 359, 360; Bild. 383.  
 Propylamin, Darst. und Eig. 666.  
 Propylamyläther 359.  
 Propylbenzol 417.  
 Propylbenzolsulfos. Baryt 418.  
 Propylbenzolsulfos. Kalk 418.  
 Propylen, Oxydation 302; Ueberführung in Polypropylene 381.  
 Propylmethyläther 359.  
 Propylphycit 377, 382.  
 Propyltoluol 417.  
 Protagon, Verh. zu Barytwasser 658.  
 Protocatechusäure, Bild. 568.  
 Pseudocumol 416.  
 Pseudophit, Const. 1222.  
 Pseudopurpurin, Const. 494.  
 Psendorosanilin, Verh. 698.  
 Pseudotoluidin 677.  
 Ptychotis Ajowan, Oel 474.  
 Purpurin, Const. 494.  
 Purpurogallin 445.  
 Pyknometer 43.  
 Pynochlor, Zus. 1230.  
 Pyridin, Verh. zu Natrium 703.  
 Pyrit, Thermoelectricität 6.  
 Pyroelectricität, Zusammenhang mit der Krystallf. 6.  
 Pyrogallussäure, Verh. zu salpeters. Silber 445; Vergiftungserscheinungen 446.  
 Pyrographitoxyd 241.  
 Pyromellithsäure 588.  
 Pyromellithsäureanhydrid 588.  
 Pyromelliths. Aethyl 588.  
 Pyrometer 134, 998.  
 Pyrophosphaminsäuren 238.  
 Pyrophosphonitrils. Ammoniak 238.  
 Pyrophosphonitrils. Kali 238.  
 Pyrophosphonitrils. Kupfer 238.  
 Pyrophosphonitrils. Silber 238.  
 Pyrophosphors. Natron, saures, Darst. 253.  
 Pyroschleimsäure, Const. 548.  
 Pyrotechnik, Buntfeuer 1063; farbige Lichter und Sterne 1064.  
 Pyroxylin, Verh. zu Schwefelsäure 753.  
 Pyrrol, Const. 548; Verh. 623.  
 Pyrrolkalium 624.  
 Quarz : Vertiefungen auf Quarzflächen 8; Brechung und Dispersion 174; Einschlüsse 1184; Vork. von Quarzen mit P<sub>2</sub> 1199; Deformitäten 1199; Topase vom Tiefengletscher 1199;  
 Quarzkügelchen von Swossowice 1199; Chalcedon 1200.  
 Quecksilber : Zusammendrückbarkeit 41; Ausdehnung 82; Quecksilberblasen auf Wasser schwimmend 191; Nachweis auf Geweben 918; Schutz gegen Quecksilberdämpfe 1088.  
 Quecksilbercalorimeter, Ungenauigkeit 117.  
 Quecksilberdiphenyl 388.  
 Quecksilberditolyl 388.  
 Quecksilberluftpumpe 988.  
 Quecksilbermercaptid, Verh. zu Jodcyan 628.  
 Quecksilbermonophenylacetat 391.  
 Quecksilbermonophenylbromid 390.  
 Quecksilbermonophenylchlorid 390.  
 Quecksilbermonophenylformiat 391.  
 Quecksilbermonophenyljodid 390.  
 Quecksilbermonophenylpropionat 391.  
 Quecksilbersuperjodid 718.  
 Quercetin, Vork. 767.  
 Ratanhin, Vork. und Eig. 774.  
 Ratanhinbaryum 774.  
 Ratanhincalcium 774.  
 Ratanhinkalium 774.  
 Ratanhinmagnesium 774.  
 Ratanhinnatrium 774.  
 Ratanhinsilber 774.  
 Ratanhinstrontium 774.  
 Refraktionsäquivalente der Elemente 172.  
 Regolation 59.  
 Reismehl, Erk. von Verfälschungen 950.  
 Reisspiritus, Gehalt an Acrylaldehyd 1114.  
 Reten 501.  
 Retisten 501.  
 Retistieren, Vork. 788.  
 Rhamnetin 767.  
 Rhamnetinblei, Verh. zu Acetylrohrsucker 755.  
 Rhamnin 767.  
 Rhamningummi 767.  
 Rhamnusbeeren, Farbstoffe 767.  
 Rhodanäthylsulfinchlorür 355.  
 Rhodanäthylsulfinchlorür - Platinchlorid 355.  
 Rhodanäthylsulfinjodür 354.  
 Rhodanäthylsulfinrhodanür 355.  
 Rhodium, Wärmeausdehnung 85.  
 Rhoecadin, Eig. 721.  
 Rhoecagenin, Eig. 721.  
 Ricinusöl, Verh. 1137.

- Roggenmehl, Prüfung auf Mutterkorn 951.  
 Rohrzucker, Capillaritätsconstante 35; Acetylderivate 751.  
 Rothglütig, Zus. 1196; Pseudomorphose nach Antimonsilber 1251.  
 Rothglütig, lichtet, Pseudomorphose nach Glaserz 1251.  
 Rothinsäure 782.  
 Rubin, Einschlüsse 1182.  
 Rüböl, Verh. 1137.  
 Rufgallussäure, Darst. und Zus. 568.  
 Ruthenium, Wärmeausdehnung 85.
- Säuren: thermochemische Untersuchungen über Neutralisation derselben 110; organische Reduction 301; Brom und organische Silbersalze 303; Chlor und Brom auf fette Säuren 304; Bild. der Aether 307; Sulfosäuren der Kohlenwasserstoffe 336.  
 Safrol, Vork. und Eig. 783.  
 Sago von den Molukken 1105.  
 Salhydräthylanilid 605.  
 Salhydranilid 605.  
 Salicin, Benzoyl- und Acetylderivate 761; Const. 765.  
 Salicylaldehyd, Chlor- und Bromderivate 508; Amide 605.  
 Salicylid 567.  
 Salicylosalicylsäure 567.  
 Salicylsäure, Bild. 558, 564; Derivate 564.  
 Salicylsäurenitril 616.  
 Saligenin, Verh. der Metallverbindungen zu Acetyltraubenzucker 755.  
 Salpeterbildung 1088, 1236.  
 Salpeterphosphors. Uranoxyd 287.  
 Salpetersäure: thermochemische Untersuchung über Neutralisation derselben 110; Electrolyse 151, 152; Best. im Wasser 828; Nachweis durch Brucin 854.  
 Salpetersäureanhydrid 229.  
 Salpetersäure-Diazocyanbenzol 668.  
 Salpeter-salpetrigs. Glycol 348.  
 Salpeters. Aethyl, Verh. zu Eisessig mit Schwefelsäure 351.  
 Salpeters. Amidophenylpropionsäure 582.  
 Salpeters. Ammon, Temperaturerniedrigung durch Lösung 57.  
 Salpeters. Amyl, Verh. zu Eisessig mit Schwefelsäure 350.  
 Salpeters. Baryt, Lösl. in verschiedenen Lösungen 53.  
 Salpeters. Benz kreatinin 652.  
 Salpeters. Bromtoluidin 678, 685.  
 Salpeters. Butyl 363; Wärmeleitung 143; Verh. zu Eisessig mit Schwefelsäure 351.  
 Salpeters. Ceroxydul-Kobaltoxydul 261.  
 Salpeters. Ceroxydul-Magnesia 261.  
 Salpeters. Ceroxydul-Manganooxydul 261.  
 Salpeters. Ceroxydul-Nickelooxydul 260.  
 Salpeters. Ceroxydul-Zinkooxyd 261.  
 Salpeters. Chlordibenzylamin 671.  
 Salpeters. Chlortoluidin 681, 682, 684.  
 Salpeters. Cytisin 731.  
 Salpeters. Didymoxyd, Zus. 259.  
 Salpeters. Dipyridin 705.  
 Salpeters. Eisen, Zus. 1053.  
 Salpeters. Harnstoff, Verh. zu Alkohol 644, zu Anilin 644.  
 Salpeters. Isopropyl 527.  
 Salpeters. Kali, Capillaritätsconstante 35; Temperaturerniedrigung durch Lösung 57; sp. W. der Lösungen 94; Electrolyse 151; Gehalt an salpetrigs. Salzen 843.  
 Salpeters. Natron, Capillaritätsconstante 35; Temperaturerniedrigung durch Lösung 57; sp. W. der Lösungen 94.  
 Salpeters. Orthotoluidin 676.  
 Salpeters. Paratoluidin 676.  
 Salpeters. Rhodanäthylsulfinoxyd 355.  
 Salpeters. Rhoegenin 723.  
 Salpeters. Salze, Lösl. in Salpetersäure und Trennung von Kali und Natronsalpeter 229.  
 Salpeters. Silber, Darst. aus kupferhaltiger Lösung 1059.  
 Salpeters. Sulfoharnstoff 646.  
 Salpeters. Uranooxyd, Darst. aus phosphors. 286.  
 Salpeters. Wismuth (basisches), Verfälschung 1058; Gehalt an Oxychlorid 1058.  
 Salpetrige Säure: Absorptionsspectrum 183; Verh. zu Schwefel- und schwefeliger Säure 206; Vork. 229; Titrirung 842.  
 Salpetrigs. Butyl 363.  
 Salpetrigs. Isopropyl 527.  
 Salpetrigs. Kali, Darst. 194.  
 Salze: Const. 17; Halhydratwasser 18; gepaarte Verbb. der anorg. Chemie 19; Zustand in ihren Lösungen 49; Einfluß der Temperatur auf die Lösl. in Wasser 51; Lösl. in Lösungen anderer Körper 53; Erhitzen von Salz-

- Lösungen auf ihren Siedep. vermittelt Wasserdampf 58; Dichtigkeitsmaxima von Salzlösungen 81; sp. W. von Salzlösungen 98.  
 Samarskit. Zus. 1230.  
 Sandelholz, Bestandtheile 775.  
 Sandelroth, Darst. 1169.  
 Sandstein, krystallisirter, Vork. 1244.  
 Sanguinarin, Darst. und Eig. 734.  
 Sanidin, Krystallf. und Zus. 1211.  
 Santal, Darst. und Eig. 775.  
 Santonin, Untersch. von Strychnin 944; Best. 945.  
 Sapota Mülleri, Milchsaff 789.  
 Sapphir, Einschlüsse 1182.  
 Sassafrasöl, Bestandtheile 783.  
 Sauerstoff: Verb. mit Wasserstoff unter Rothgluth 24; Gleichvolumigkeit mit der aus ihm gebildeten Kohlensäure und schwefligen Säure 188; Entwicklung aus Salpeter- und Schwefelsäure 189; Best. in Gasgemengen 839, 840; Darst. 1052.  
 Schafwolle, Zus. 811.  
 Schalenblende, Vork. 1194.  
 Scheelit, Vork. 1231; Zus. 1231.  
 Schellackanstrich 1173.  
 Schießbaumwolle, Verh. zu Phosphorchlorid 742.  
 Schießpulver: Metallschießpulver 186; Verbrennungsproducte und Rückstände 1059; Pulvergase als Motor 1061; pikrinsäurehaltiges Pulver 1062, 1063.  
 Schmelzpunkt, Best. 68.  
 Schminkbohne, Keimung 1093.  
 Schriftstige, Ermittlung des Alters 838.  
 Schwefel; Werthigkeit 15; Wärmeausdehnung 85; Dichte und Umwandlungswärme 100; Wärmewirkung bei der Verb. mit Wasserstoff 101; Spectrum 181; Lös. in Steinkohlentheerölen 195; Verh. zu Wasserstoff 195; Einwirkung des electrischen Funkens auf Gemische von Schwefeldampf mit einigen Gasen 196; Nachweis 844; Best. 845; Gewinnung 1028; Verh. im Boden 1088; Krystallographie 1185; Schwefel von Swossowice ( $\frac{1}{2}$ P) 1186.  
 Schwefeläthyl, Bild. 628.  
 Schwefelantimon ( $SbS_3$ ) 285; ( $SbS_5$ ) 286; Entzündung des Gemenges mit chlora. Kali durch den Inductionsfunk 1065.  
 Schwefelarsen ( $As_2S_3$ ), Diathermansie 137.  
 Schwefelbernsteinsäure, Darst. und Eig. 538.  
 Schwefelbernsteins. Kali 538.  
 Schwefelcadmium-Schwefeleisen 199.  
 Schwefelcyanäthylen, Verh. zu Jodphosphor 354.  
 Schwefelcyanammonium, Temperaturerniedrigung durch Lösung 57; Reactionen 927.  
 Schwefelcyanbenzyl 628.  
 Schwefelcyankalium, Temperaturerniedrigung durch Lösung 57.  
 Schwefelcyansilber-Ammoniak 316.  
 Schwefelcyanverbindungen, Nachweis 928; Titrirung 928.  
 Schwefeleisen, Verh. zu Säuren unter Druck 26; Darst. 186; Verhalten zu Sauerstoff 267.  
 Schwefelkalium-Schwefeleisen 197.  
 Schwefelkalium-Schwefelwismuth 198.  
 Schwefelkohlenstoff: Zusammendrückbarkeit 41; Verh. des Dampfes zum Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetz 74; Diathermansie 137; electriche Leitfähigkeit 158; Darst. 242, 243; Verh. zu Schwefelsäureanhydrid 244; Nachweis 852.  
 Schwefelmangan, grünes, Bild. 261.  
 Schwefelnatrium, Darst. und Verwendung 1037.  
 Schwefelnatrium-Schwefeleisen 198.  
 Schwefelnatrium-Schwefelwismuth 199.  
 Schwefelsäure: Siedep. der Hydrate 61; thermochemische Untera. über Neutralisation derselben 110; Wärmeentwicklung bei der Verb. mit Wasser 122; Dissociation 134; Electrolyse 152; electriche Leitungsfähigkeit 157; Verh. zu den Oxyden des Stickstoffs 206; Reduction 301; Titrirung 849; Gewinnung 1029, 1030; Verfälschung 1031.  
 Schwefelsäureanhydrid, Verh. zu Schwefelkohlenstoff 244.  
 Schwefelsäureoxychlorid 207.  
 Schwefelsalze 196.  
 Schwefels. Amarin, Zus. und Krystallf. 703.  
 Schwefels. Amidophenylpropionsäure 582.  
 Schwefels. Ammoniak, Temperaturerniedrigung durch Lösung 57; Electrolyse 152.

- Schwefels. Apomorphin 724.  
 Schwefels. Blei (basisch) 516.  
 Schwefels. Bromtoluidin 678, 685.  
 Schwefels. Cadmium-Ammoniak 279.  
 Schwefels. Ceroxyduloxyd, Eig. und Zus. 260.  
 Schwefels. Chloramidophenol 482.  
 Schwefels. Chlortoluidin 682.  
 Schwefels. Diasodichlorphenol 435.  
 Schwefels. Didymoxyd, Zus. 259.  
 Schwefels. Dipyridin 705.  
 Schwefels. Eisenoxyduloxyd, Darst. und Eig. 267.  
 Schwefels. Emetin 742.  
 Schwefels. Kali, Capillaritätsconstante 85; Temperaturerniedrigung durch Lösung 57; Electrolyse 152.  
 Schwefels. Kalk, künstlicher Anhydrit 255.  
 Schwefels. Kalk-Kali, Bild. 255.  
 Schwefels. Magnesia, Temperaturerniedrigung durch Lösung 57.  
 Schwefels. Metatoluidin 677.  
 Schwefels. Natron : Capillaritätsconstante 85; Zustand in Lösung 51; Temperaturerniedrigung durch Lösung 57; sp. W. der Lösungen 94.  
 Schwefels. Orthodichloramidophenol 434.  
 Schwefels. Parachlortoluidin 683.  
 Schwefels. Paramidophenylessigsäure 571.  
 Schwefels. Paratoluidin 676.  
 Schwefels. Ratanhin 775.  
 Schwefels. Rhodanäthylsulfinoxyd 355.  
 Schwefels. Sanguinarin 736.  
 Schwefels. Thonerde, Darst. 1051.  
 Schwefels. Zinkoxyd (basisch), Zus. 278.  
 Schwefels. Zinkoxyd (viertel) 275.  
 Schwefels. Zinkoxyd-Ammoniak 276.  
 Schwefelselen 210.  
 Schwefelsilber-Schwefeleisen 197, 199.  
 Schwefelwasserstoff, Interdiffusion 76; Synthese 195; Best. 851; Aufbewahrung des Schwefelwasserstoffwassers 912.  
 Schwefelwasserstoff - Amidobenzonitril 613.  
 Schwefelwasserstoffapparat 989.  
 Schwefelwasserstoff - Paramidobenzonitril 613.  
 Schweflige Säure : Abweichung vom Mariotte'schen Gesetz 69; thermochemische Unters. über Neutralisation derselben 116; Aufbewahrung der flüssigen 191; Verh. zu salpetriger und Untersalpetersäure 206; Verwendung zum Aufschließen von Phosphaten 1029.  
 Schweflige. Aethyl, Verh. zu Barythydrat 344.  
 Schweflige. Goldoxydul-Ammoniak 392.  
 Schweflige. Goldoxydul-Baryt 292.  
 Schweflige. Goldoxydul-Kali 292.  
 Schweflige. Kalkphosphat 1030.  
 Schweinemilch, Zus. 810.  
 Schweiß, Zus. des Wollschweißes 812, des Menschenschweißes 814.  
 Scolecit, Const. 1223.  
 Seide, Bleichen 1148.  
 Seidenraupen, Zus. der ausgeschiedenen Tropfen 814.  
 Seife, Analyse 967; Zus. 1042; Bereitung 1043.  
 Seifenblasen, Schwimmen auf Kohlensäure 193.  
 Selen : Wärmeausdehnung 85; Warmwirkung bei der Verb. mit Wasserstoff 103; allotropische Modificationen 210; Best. 853; glasige, Diathermansie 137.  
 Selenäthyl 215.  
 Selenige Säure, thermochemische Unters. über Neutralisation derselben 116; Darst. 216.  
 Selenkalium, Darst. 252.  
 Selenkohlenstoff 211.  
 Selenmetalle 216.  
 Selensäure, thermochemische Unters. über Neutralisation derselben 115; Darst. 216.  
 Selens. Blei 516.  
 Selentriäthylchlorid-Chlorsink 214.  
 Selenwasserstoff, Verh. zu Metallauflösungen 216.  
 Selenxanthogensäure 213.  
 Selenxanthogens. Aethyl 213.  
 Selenxanthogens. Kali 213.  
 Senf, schwarzer, Asche 1089.  
 Senföle, Verh. 629; Darst. 631.  
 Sericit, Eigenthümlichkeit 1219.  
 Serpentin, Const. 1219.  
 Sesamöl, Verh. 1137.  
 Sesquitereben, Reduction 333.  
 Sieden der Flüssigkeiten 61; Verhütung des Stossens siedender Flüssigkeiten 65.  
 Siedepunkt, Best. 68.  
 Siedeverzüge 62.  
 Silber : Capillaritätsconstante 34; Wärmeausdehnung 85; Silberamalgam 291;

- Wismuthsilber 291; Schmelzp. und Flüchtigkeit 993; Gewinnung aus Erzen 994, 997, aus Versilberungsbädern 995; Vork. 1188; Pseudomorphose nach Antimonsilber 1251.  
 Silberamalgam, Zus. 1188.  
 Silbersalze, Wirkung des Lichts 164.  
 Silbersand 1188.  
 Silicate: Analyse 879; Const. 1205; Berechnung der Formeln 1205.  
 Silicium, Wärmeausdehnung 85.  
 Siliciumäther, Bild. 351.  
 Siliumhexachlorid 251.  
 Siliciumhexäthyl 250.  
 Siliciumhexajodid, Bild. und Eig. 249.  
 Siliciumjodbromid 250.  
 Siliciumoxalsäure 249.  
 Siliciumwasserstoff, Verh. zu Chloriden, Jod, Chlorjod und Brom 248.  
 Simonyit, Eig. und Zus. 1241.  
 Sinnamin, Const. 648.  
 Sipirin, 740.  
 Skleroklas, Vork. 1196.  
 Smalte, Zus. 1078.  
 Smaragd, Einschlüsse 1182; Kryst. 1215.  
 Soda: Analyse der Rohsoda 881; Fabrikation 1038; Zus. der natürlichen Soda 1246.  
 Sodarückstände, Zus. und Verwerthung 1047.  
 Spectralanalyse: Fortschritte 174; Const. der Lichtspectren 174; vergleichbare Spectralscale 175; Reversionsspectroskop 175; binoculares Spectrummikroskop 175; optische Erscheinungen des Opals 175; Kohlenstoffspectren 176; Gasspectren 176, 180; Verschiedenheit der Spectren unter verschiedenen Umständen 177; Gasspectren bei steigendem Druck 178; Nordlichtspectrum 180; Spectrum des Schwefels 181, des Acetylens 182; Absorptionsspectrum des Chlors 182, des Dampfs der salpetrigen und Untersalpetersäure 183, des Mangansuperchlorids 184.  
 Sphen, Kryst. 1224.  
 Spinell, Einschlüsse 1182; Vork. 1201; Zus. 1216.  
 Spiritusvorlauf, Zus. 1116.  
 Stärke, Fabrikation 1104.  
 Stärkmehl, Verh. und Const. 745; Acetylderivate 750; Best. des Wassergehalts 949; Nachweis von Getreidemehl 950.  
 Staffelit 1288.  
 Stahl, Magnetisirbarkeit 159; transversaler Magnetismus 159.  
 Stearin, Fabrikation 1140.  
 Stearolsäure, Verh. zu schmelzendem Kali 530.  
 Steine: künstliche Steine 1078; Schutz der Steine gegen Kryptogamen 1078.  
 Steinkohle: Gewichtszunahme beim Erhitzen 1120; Verbrennung 1122; Zus. 1125; Steinkohlenrauch 1125.  
 Steinkohlentheeröle, Zus. und Verwendung zur Heizung 1127, 1131.  
 Steinsalz: Cohäsion in krystallographisch verschiedenen Richtungen 7; Zus. 1247; Vork. 1247; Rückstand, unlöslicher 1247.  
 Stibiohexargentit 1191.  
 Stibiotriargentit 1191.  
 Stickoxyd, Verh. zu Schwefelsäure 206.  
 Stickstoff, Werthigkeit 15; Darst. 227; Best. 841.  
 Stickstoffbor, Darst. und Eig. 289.  
 Stilben, Vork. 580.  
 Strandhafer, Asche 1092.  
 Stroh wachs 785.  
 Strontian, Best. von Baryt, Strontian und Kalk 885.  
 Strontium, Darst. und Eig. 254.  
 Strychnin, Abscheidung 943; Nachweis im Santonin 944.  
 Styphninsäure, Bild. und Eig. 621.  
 Styphnins. Baryt 622.  
 Styphnins. Blei 622.  
 Styphnins. Kali 621.  
 Styphnins. Kalk 622.  
 Styphnins. Magnesia 622.  
 Styphnins. Natron 621.  
 Styphnins. Strontian 622.  
 Styrolyläthyläther 412.  
 Succinimid, Schmelzp. und Const. 604.  
 Succinimid-Silber 604.  
 Succinylphenol 538.  
 Sulfammonsäuren 231.  
 Sulfobenzid 396; Verh. zu Chlor und Jod 396.  
 Sulfocarbanilid, Entschwefelung 638, 641.  
 Sulfocarbtoluid, Entschwefelung 639, 642.  
 Sulfochinolinsäure 708.  
 Sulfochinolins. Baryt 708.  
 Sulfochinolins. Blei 709.  
 Sulfocinchonins. Baryt, Kryst. 709.  
 Sulfocyanammonium, Ueberführung in Sulfobarnstoff 644.  
 Sulfocyanide der Alkoholradicale 628.

- Sulfoharnstoff, Darst. und Eig. 644.  
 Sulfomorphid, Const. 724.  
 Sulfooxychlorid ( $S_2O_2Cl_2$ ) 209.  
 Sulfophosphors. Aethyl 348.  
 Sulfophosphors. Amyl 344.  
 Sulfoplatinate 201.  
 Sulfostannate 202.  
 Sulfosuccinyl 539.  
 Sulfotoluylchlorid 406.  
 Superferridcyankalium 328.  
 Superjodide 714.  
 Sylvin, Diathermansie 138.
- Tabak, Ernährung 800.  
 Tabergit, Const. 1222.  
 Talkglimmer, Zus. 1218.  
 Tantalit, Zus. 1229.  
 Tantalsäure, Verh. 289.  
 Tantalverbindungen 288.  
 Taraxacum officinale, Inulingehalt 747.  
 Tarcononiumheptajodid 715.  
 Tarconiumtrijodid 715.  
 Tellur, Wärmeausdehnung 85.  
 Tellurmineralien, Zus. 1189.  
 Tellurwismuthsilber, Zus. und Eig. 1190.  
 Tereben, Reduction 333.  
 Teren, Const. 334.  
 Terephtalsäure, Bild. 578.  
 Terephtals. Aethyl 579.  
 Terephtals. Methyl 578.  
 Terpen, Vork. 789.  
 Terpene, Einw. der Stickstoffoxyde 500.  
 Terpentin, Einw. von Salpetersäure 785.  
 Terpentinöl, Wärmeleitung 143; elektrische Leitfähigkeit 158; Reduction 332.  
 Terpilenwasserstoff, Bild. und Eig. 332, 334.  
 Tetraacetomono-chlorsalicyl 763.  
 Tetrabenzohelicin 763.  
 Tetrabenzosalicyl 762.  
 Tetrabromäthylendiphenol 439.  
 Tetrabromanthracen 492.  
 Tetrabromdiphenylcarbamid 667.  
 Tetrabromoxytoliden 496.  
 Tetrabromtetrachloräther 503.  
 Tetracetohelicin 763.  
 Tetracetohelicanilid 764.  
 Tetracetohelicanilotoluid 765.  
 Tetracetosalicyl 762.  
 Tetracetyltraubenzucker 751.  
 Tetrachloranthraden 493.  
 Tetrachlorbenzoesäurealdehyd 557.  
 Tetrachlorbenzoesäure, Schmelzp. 557; Bild. 560.  
 Tetrachlorbenzoes. Baryt 557.  
 Tetrachlorbenzoes. Kalk 560.  
 Tetrachlorbenzylalkohol 557.  
 Tetrachlornaphtalin ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) 484.  
 Tetrachlorpropan 357.  
 Tetrachlortoluchinon 461.  
 Tetrachlortribromdinaphtalin ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) 484.  
 Teträthylammoniumdoppelsalze 717.  
 Teträthylarsoniumtrijodid (Doppelsalze) 717.  
 Teträthylphosphoniumtrijodid (und Doppelsalze) 717.  
 Teträthylstiboniumdoppelsalze 717.  
 Tetrasulfammons. Kali 230.  
 Tetrol 548.  
 Thallium, Wärmeausdehnung 86; Nachweis 912.  
 Thalliumoxydulpapier auf Ozon 194.  
 Theobromintetrajodid 716.  
 Thermochemie 132; thermochemische Untersuchungen 131.  
 Thermometer, Vergleichung des Luft- und Quecksilberthermometers 82.  
 Thermoneutralität 117.  
 Thermoscop 190.  
 Thiacetanhydrid 518.  
 Thiacefsäure, Verh. 244.  
 Thiacefs. Aethyl, Darst. und Verh. 517.  
 Thierfaser, Trennung von Pflanzenfaser 1147.  
 Thiobenzamid, Verh. zu Jod 607.  
 Thiocuminamid 692.  
 Thionessal, Verh. und Const. 498; Einw. von Salzsäure und chlors. Kali 499.  
 Thiosinnamin, Kryst. 638.  
 Thiosinnamindibromid, Kryst. 638.  
 Thiosinnamindijodid, Kryst. 638.  
 Thiosinnaminjodäthyl, Kryst. 638.  
 Thiosinnaminjodochlorid, Kryst. 638.  
 Thon, Feuerbeständigkeit 1074, 1076; Zus. 1075, 1076; Const. 1220.  
 Thonpfeifen, Verwendung 991.  
 Thymen, Vork. 474.  
 Thymol, Isomeres 422; Vork. 474.  
 Thymoldisulfosäure 469.  
 Thymoldisulfos. Kali 470.  
 Thymolsulfosäure ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) 468.  
 Thymolsulfos. Baryt ( $\alpha$ ) 469; ( $\gamma$ ) 470.  
 Thymolsulfos. Blei ( $\alpha$ ) 469.  
 Thymolsulfos. Kali ( $\alpha$ ) 469; ( $\beta$ ) 470; ( $\gamma$ ) 470.  
 Thymolsulfos. Kupfer ( $\alpha$ ) 469.

- Titaneisen, Eig. und Zus. 1229.  
 Titansäure, Darst. 283; Best. 913;  
 Trennung von Zirkonerde 915.  
 Tolallylsulfür 498.  
 Tolan, Bild. 498.  
 Toluidin, Nachweis im Anilin 603; Iso-  
 meren 676; Nachweis 933.  
 Toluidinsulfosäure ( $\alpha$ ,  $\beta$ ), Darst. und  
 Eig. 686.  
 Toluidinsulfos. Ammoniak ( $\beta$ ) 687.  
 Toluidinsulfos. Baryt ( $\alpha$ ) 686; ( $\beta$ ) 687.  
 Toluidinsulfos. Blei 687.  
 Toluidinsulfos. Kali 687.  
 Toluidinsulfos. Silber ( $\alpha$ ) 686.  
 Toluol 397; Verh. zu Chromsäurechlorid  
 388; Bild. 669.  
 Toluolbisulfid 404.  
 Toluolbisulfoxyd, Verh. 404.  
 Toluolschweflige Säure, Bild. 404.  
 Toluolsulfid, Bild. 406.  
 Toluolsulfosäure, Bild. 404; Verh. zu  
 Kali 407.  
 Toluolsulfosäure-Bromid 405.  
 Toluolsulfos. Baryt ( $\alpha$  und  $\beta$ ) 410.  
 Toluolsulfos. Blei 406; ( $\alpha$ ) 411.  
 Toluolsulfos. Kali ( $\alpha$ ) 410; ( $\beta$ ) 411.  
 Toluolsulfos. Kalk ( $\alpha$ ) 411.  
 Toluylammoniumkobaltcyanid 314.  
 Toluylen, Bild. und Schmelzp. 669.  
 Toluylengruppe, Const. 497.  
 Toluylyphenylammoniumkobaltcyanid  
 315.  
 Toluylsäurealdehyd, Bild. und Eig. 691.  
 Toluylsäurealdehyd-schwefligs. Natron  
 691.  
 Toluylsäuren, isomere 573.  
 Toluyls. Aethyl, Synthese 552.  
 Tolythiosinnamin, Darst. und Verh.  
 636.  
 Topas, Einschlüsse 1184, vom Tiefen-  
 gletscher 1199; Kryst. 1228.  
 Trachyt, Verh. zu Wasser 1258.  
 Trauben, Zus. und Asche 795; Reifen  
 derselben 798; Säurebestimmung im  
 Most 938.  
 Traubensäure, Bild. und Eig. 376.  
 Traubens. Kalk, Eig. 377.  
 Traubenzucker, Capillaritätsconstante 85;  
 Verh. zu Phosphorchlorid 742; Ace-  
 tylderivate 751; Vork. im Rüben-  
 zucker 1111.  
 Triacetylamygdalinsäure 759.  
 Triacetylarabin 751.  
 Triacetylcellulose 750.  
 Triacetyldextrin 750.  
 Triacetyl glycogen 751.  
 Triacetyl linulin 749, 751.  
 Triacetyl stärke mehl 750.  
 Triacetyl traubenzucker 751.  
 Triäthylammelin 649.  
 Triäthylchrysanilindihydrojodat 700.  
 Triäthylchrysanilindihydrochlorat-Platin-  
 chlorid 700.  
 Triäthylguanidin 647.  
 Triäthylmelamin 648.  
 Triäthylloxäthylammoniumchlorid 660.  
 Triäthylloxäthylammoniumchlorid - Gold-  
 chlorid 660.  
 Triäthylloxäthylammoniumchlorid-Platin-  
 chlorid 660.  
 Triäthylphosphin, Verh. zu Kohlenoxy-  
 sulfid 245.  
 Triäthylpropylphycit, Eig. 381.  
 Triäthylsulfinjodid (Doppelsalz) 717.  
 Triallylmelamin 648.  
 Triamylchrysanilinhydrojodat 700.  
 Tribenzhydroxylamid 610.  
 Tribenzoylamygdalin 758.  
 Tribenzoylphoridzin 761.  
 Tribenzylamin, Darst. 669; gechlortes  
 671.  
 Tribromanilin, Bild. 387.  
 Tribromanthracen 492.  
 Tribrombenzoesäure, Darst. und Eig  
 559.  
 Tribrombenzoes. Ammoniak 560.  
 Tribrombenzoes. Kalk 560. •  
 Tribromchinon 444.  
 Tribromdibenzyl 426.  
 Trichlorbenzamid 556.  
 Trichlorbenzoesaldehyd 556.  
 Trichlorbenzoesäure, Darst. und Eig.  
 555.  
 Trichlorbenzoes. Aethyl 555.  
 Trichlorbenzoes. Ammoniak 555.  
 Trichlorbenzoes. Baryt 555.  
 Trichlorbenzoes. Blei 555.  
 Trichlorbenzoes. Kalk 555.  
 Trichlorbenzoes. Kupfer 555.  
 Trichlorbenzoes. Strontian 555.  
 Trichlorbenzoylchlorid 556.  
 Trichlorbenzylalkohol 557.  
 Trichlorbenzylchlorid, Verh. zu Kaliace-  
 tat 557.  
 Trichlorbromkohlenstoff, Bild. 842.  
 Trichlorchinon, Bild. 388.  
 Trichlorhydrin, Bild. 357.  
 Trichlorkresol 453.  
 Trichlormesitylen 420.  
 Trichlormethylschweflige Säure 340,  
 341.



- Trichlormethylschweflige. Natron 340.  
 Trichlormethylschweflige. Kali 342.  
 Trichlormethylsulfobromid 340.  
 Trichlormethylsulfochlorid, Darst. und Verh. 339.  
 Trichlormethylsulfonitrid 341.  
 Trichlornaphtalin 488.  
 Trichloroxytoliden 497.  
 Trichlortoluchinon 459.  
 Trichlortoluhydrochinon 459.  
 Trichlortoluol 508.  
 Tridymit, künstlicher 247; Vork. und Eig. 1200.  
 Triglycolamidsäure, Verh. und Const. 650.  
 Trimellithsäure 589.  
 Trimelliths. Ammoniak 589.  
 Trimelliths. Baryt 589.  
 Trimelliths. Blei 589.  
 Trimelliths. Silber 589.  
 Trimethylbenzol (Mesitylen), Red. zu  $C_9H_{12}$  800; Verh. zu Chromsäurechlorid 339.  
 Trimethylchrysanilin 700.  
 Trimethylchrysanilindihydrochlorat-Platinchlorid 699.  
 Trimethylchrysanilindihydrojodat 699.  
 Trimethylchrysanilinmonohydrojodat 699.  
 Trimethylglycerammoniumchlorid 665.  
 Trimethylglycerammoniumchlorid-Platinchlorid 665.  
 Trimethylrosanilindichlormethylat-Platinchlorid 696.  
 Trimethylrosanilindijodmethylat 697.  
 Trimethylrosanilinmonojodmethylat 696.  
 Trimethylrosanilintrijodmethylat 697.  
 Trimethylsulfinbromid 353.  
 Trinitroazoxybenzol 675.  
 Trinitroeuxanthon 599.  
 Trinitrotoluol ( $\gamma$ ) 403.  
 Triphenylguanidin 632; Bild. 638; Verh. 640, 641.  
 Triphenylphosphin 393.  
 Triplit, Vork. 1232.  
 Trisalicyclosalicylsäure 567.  
 Trisulfammons. Kali 232.  
 Tritoluylguanidin 633; Bild. 642.  
 Trixylylamin, Darst. und Eig. 690.  
 Turgit, Zus. 1204.  
 Turmalin, Zus. und Const. 1225.  
 Tusche, chinesische, Darst. 1170.  
 Tyrosin, Const. 712; Verh. 712, 984.  
 Tyrosin-Quecksilberoxyd 711.  
 Ueberchlorsäure, Nachweis überchlorn. Salze 53.  
 Ueberchlors. Kali, Lösl. in verschiedenen Lösungen 53.  
 Ueberjods. Baryum, Verh. 223.  
 Ueberjods. Kali, Verh. 222; Bild. 224.  
 Ueberjods. Kobalt 222.  
 Ueberjods. Lithion, Verh. 223.  
 Ueberjods. Natron, Krystallf. und Circularpolarisation 2; Verh. 222.  
 Ueberjods. Silber, Bild. und Verh. 221.  
 Uebermangansäure, Darst. 1053.  
 Uebermangans. Kali, Verh. zu Chloriden, Bromiden und Jodiden 217.  
 Uebermangans. Kalk, Bild. 1053.  
 Uebersättigung und Lösung 54, 55.  
 Ueberschmelzung 54.  
 Ullmannit, Zus. und Eig. 1192.  
 Umwandlungswärme isomerer Körper 99.  
 Unterchlorsäure, Verh. zu Brucin 854.  
 Untersalpetersäure, Absorptionsspectrum 183; Verh. zu Schwefel- und schwefeliger Säure 207.  
 Unterschwefelsäure, thermochemische Untersuchung über Neutralisation derselben 116.  
 Unterschweifige Säure, Const. 206; Nachweis 851.  
 Unterschweifigs. Natron, Temperaturniedrigung durch Lösung 57; Darst. 1037.  
 Uramidobenzoösäure, Bild. 653; Verh. 654, 655.  
 Uran, Best. 916; Trennung von Phosphorsäure 916.  
 Uralösung zur Phosphorsäurebestimmung 977.  
 Uranoxydrückstände, Verwerthung 286.  
 Uransalze, Verwendung in der Photographie 1186.  
 Urethan, Bild. 644.  
 Urinilsäure, Darst. und Eig. 619.  
 Urinils. Baryt 620.  
 Urinils. Cadmium 620.  
 Urinils. Kali 620.  
 Urinils. Kalk 620.  
 Urinils. Kupfer 621.  
 Urinils. Silber 620.  
 Urinils. Strontian 620.



Valeral, Condensirung 506.  
 Valeraldehyd, Bild. 301.  
 Valeriansäure, Bild. 308, 529; Vork. 515; Synthese 528; Best. 933.  
 Valerians. Aethyl, Einw. von Natrium 529.  
 Valerians. Amyl 523.  
 Valerians. Isopropyl 526.  
 Valerians. Kali, Verh. zu Brom 305.  
 Valerians. Octyl 371.  
 Valerians. Propyl 525.  
 Valerians. Silber, Verh. zu Brom 304.  
 Valerians. Wismuth, Zus. 528.  
 Valerylammmoniumchlorid 661.  
 Valerylammmoniumchlorid - Platinchlorid 661.  
 Vanadium, Chloride 289.  
 Ventilation, locale 192.  
 Verbrennung : Gewichtszunahme beim Verbrennen 185; Verbrennen eines Gases im andern 192.  
 Verbrennungsöfen 990.  
 Verbrennungswärme der Cyansäure und ihrer Isomeren 100, organischer Verbindungen 129.  
 Verdampfung : Apparat zur Verdampfung unter niederem Druck 67.  
 Verdampfungswärme des Salmiaks 132.  
 Vergolderleim 1173.  
 Vesuvius 1168.  
 Vinyltoluidin 662.  
 Vivianit, Kryst. 1232.  
 Voltameter 153.  
 Vorlauf (von Spiritus), Zus. 1116.  
 Vorlesungsversuche 185.

Wachs, Nachweis von Paraffin 971.  
 Wärme, specifische 86, der Gase 87, der Luft 88, gesättigter Dämpfe 92, des Wassers 92, von Salzlösungen 93, der Mischungen von Alkohol und Wasser 95; Methode zur Best. bei Flüssigkeiten 98.  
 Wärmeabsorption 138.  
 Wärmeäquivalent der Electricität 143.  
 Wärmebindung durch Ausdehnung 78.  
 Wärmeemission 138.  
 Wärmeenergie von Molecularwirbeln 99.  
 Wärmeleitung, Widerstand der Flüssigkeiten 142.  
 Wärmereflection 140.  
 Wärmestrahlung, Veränderung durch Rauheit der Oberfläche 141.  
 Wärmetheorie : zweiter Satz der mechanischen Wärmetheorie und chemische Lösung 132.

Wärmewirkung bei Verdünnung von Lösungen und Einfluß des Wassers auf Doppelzersetzen 119, bei Verbindung von Schwefelsäure mit Wasser 122, bei doppelten Umsetzungen 125.  
 Wage : Schwimmb Wage 987; Reduction der Gewichtssätze 987.  
 Waizen, ungarischer 792; ägyptischer 794; Phosphorsäuregehalt 800; Asche 1090.  
 Wallfischthran, Verh. 1137.  
 Walnußkerne, Bestandtheile der häutigen Schalen 782.  
 Walnußöl, Verh. 1137.  
 Wallrath, Capillaritätsconstante 35.  
 Wasser : Zers. des Dampfes durch den Inductionsfunken 20; Affinität zu unzerlegbaren Körpern 23; Bild. 24; Zers. durch die electrische Säule unter Druck 26; Verh. zu Natriumamalgam unter Druck 26; Zusammendrückbarkeit 41; Erstarrungspunkt des mit Aether gesättigten Wassers 58; Gefrierpunkt desselben aus wässrigen Gasauflösungen 59; Regeneration des Eises 59; Verh. der Dämpfe zum Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetz 74; Ausdehnung durch Erwärmung 78; Wärmecapacität 92; Wärmeleitung 142; Electrolyse 150; electrische Leitfähigkeit 158; Verdichtung des Wasserstoffs und Sauerstoffs beim Uebergang in Wasserdampf 187; Best. des Gasgehaltes 826; Wasseranalyse 826; Nachweis von Metallsuren im Trinkwasser 880; Gehalt an organischer Substanz 919; Nachweis 932; Prüfung und Reinigung für industrielle Zwecke 1024; Reinigung kalkhaltigen Wassers 1024; Grubenwasser (Reinigung) 1024; Anw. von Witherit zum Reinigen des Wassers 1025; Kesselstein u. s. w. 1025; Reinigung mittelst Eisenchlorid 1118; Aufbewahren in Zinkgefäßen 1118; Eiserzeugung 1118; Verh. zu Metallen 1119; Nilwasser 1086; gefärbtes Seewasser und Phosphoreszenz 1278; Wasser des atlantischen Oceans 1278, 1280; Themsewasser, Meerwasser von Worthing 1280; Meerschamm 1281; Bitterseen des Südzcanals 1281; Wasser : deutsche : Kissingen, Tönnisstein, Lamscheid 1281; Stadtilm, Weimar,

- Jena 1283; Alexisbad 1284; Wasser der Birawka (Einfluss der Grubenwässer) 1284; österreichisch-ungarische : Straden, Neubaus 1287; Doma Watra, Pojana negri, Roy 1288; Bitterwasser von Wteln 1289; Rajec-Töplitz 1290; französische : Aubewasser, Etufs 1290; Bagnoles, Beaulieu 1291; englische : Harrogate 1292; afrikanische : Nil 1292; Gran Canaria 1293; amerikanische : Charleston, Hathorn 1293.
- Wasserbad 991.
- Wassergas 1023.
- Wasserstoff: Verb. mit Sauerstoff unter Rothgluth 24, mit Chlor bei Lichtabschluss durch Erhitzen 24; Wärmebindung bei Ausdehnung 78; Entzündung des Gemenges mit Chlor 193.
- Wasserstoffhyperoxyd, Vork. 194; Nachweis 840; Verb. zu Fermenten 921.
- Wavellit, Zus. 1234.
- Weichglaserz, Eig. und Zus. 1197.
- Wein: Best. der Essigsäure 933; Erkennung künstlicher Weinfärbung 954; Zuckergehalt 1111; Weinconservirung 1112; Veränderung beim Altern 1112; Verbesserung durch Blitz 1113.
- Weingeistlampe 991.
- Weinsäure: Lösl. 47; Best. 936.
- Weinstein, Lösl. 937.
- Weißbleierz, Vork. 1242.
- Wismuth: Wärmeausdehnung 86; Zus. eines peruanischen W. 284; Legirung mit Silber 291; Schmelzp. und Flüchtigkeit 993.
- Witherit, Verb. zu Gypslösung 1025.
- Wolfachit, Eig. und Zus. 1193.
- Wolfram, Kryst. und Zus. 1231.
- Wolframfarben 1172.
- Wollastonit, Kryst. 1206.
- Wolle, Bleichen 1148.
- Wollongongit, Zus. und Eig. 1248.
- Wollschweiß, Zus. 812.
- Würfelerz, Vork. 1235.
- Xylidin ( $\alpha$  und  $\beta$ ) 415, 688, 689.
- Xylol, Verb. zu Chromsäurechlorid 339; Xylol des Steinkohlentheeröls 415.
- Xylamin, Darst. und Eig. 690.
- Xylsäure, Verb. zu Aetzkalk 416.
- Yttrotantalit, Zus. 1229.
- Zechsteinplattendolomit, Zus. 1275.
- Zeolithe des Finkelbühels bei Glatz 1224.
- Zepharovichit, Eig. und Zus. 1235.
- Zimmtalkohol, Verb. zu Brom 465.
- Zimmts. Benzyl, Vork. 579, 580.
- Zink, Verb. zu Säuren unter Druck 26; Wärmeausdehnung 86; Zinkeisenlegirung 264, 1002; krystallinische Zinkcalciumlegirung 272; Titrirung 896; Schmelzp. und Flüchtigkeit 993; Gewinnung auf nassem Wege 1000; Reinigung eisenhaltigen Zinks 1001; Herstellung einer schwarzen Patina auf Zink 1019; Lackiren von Zink 1174.
- Zinkäthyl, Darst. 351; Verb. zu Monobromäthylen 364.
- Zinkamalgam, Verb. gegen Säuren 273.
- Zinkblende, Diathermansie 137; Kryst. 1194.
- Zinkdiphenyl 393.
- Zinkoxyd, krystallisirtes 251.
- Zinn, Verb. zu Säuren unter Druck 26; Wärmeausdehnung 86; Trennung von Antimon 915; Schmelzp. und Flüchtigkeit 993; Legirung zum Verzinnen 1021.
- Zinnerz, Vork. 1199.
- Zinnober, Oxydation 837; Verwendung in der Malerei 1172; Vork. 1194.
- Zinns. Platinoxidul-Natron 296.
- Zinns. Platinoxidul-Zinnoxidul 296.
- Zinnstein, Zwillinge 1199.
- Zirkonerde, Trennung von Titansäure 915.
- Zucker: Best. 946; Untersch. von Rüben- und Colonialzucker 948; Nachweis 949; Fabrikation 1105; Reinigung der Melassen und Syrupe 1106; Verb. des Rübensaftes beim Aufbewahren 1106; Kalkzusatz für die Scheidsäfte 1107; Scheidung und Saturation 1107; Stickstoffgehalt des Rübensaftes 1108; Raffinerie 1109; Differenzen bei den Analysen 1109; Best. auf optischem Weg 1110; Rotationsäquivalent 1110; Melassensalze, Knochenkohle 1110; Gehalt an Traubenzucker 1111.
- Zuckerrübe, Gehalt an Zucker und Oxalsäure 795.
- Zündhölzchen, Darst. 1067.
- Zusammendrückbarkeit von Flüssigkeiten 41.







3 9015 08522 9752

